This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

BAND 103 JUNI 1943 Postverlagsort Dresden HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII FEB 22 1944 LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
UNIVERSITÄT LEIPZIG

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bern (Schweiz).

Berger, A. (Bern, Schweiz), Über kolloides Nickelhydroxyd. Ein Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Stoffe, I. (mit 8 Abb.) . . 185

Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie an der Universität Halle/Wittenberg.

Harms, H. (Halle/Wittenberg), Ein Verfahren zur Bestimmung von absoluten „Besetzungszahlen" adsorbierter Moleküle aus Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen (mit 5 Abb.) 202

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Hermans, J. J. (Utrecht, Holland), Über die Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen (mit 5 Abb.) 210

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Balarew, D. (Sofia, Bulgarien), Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIII (mit 2 Abb.) 221

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.G., Berlin.

Riedel, G. (Berlin), Ein elektrischer Kernfäller zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate (mit 3 Abb.) 228

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Ver. Dachpappenfabriken A.G., Schkeuditz.

Walther, H. (Leipzig-Schkeuditz), Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, II. Auswahl und Untersuchung mineralischer Zusatzstoffe (mit 21 Abb.) 233

Referate.

I. Grenzschichtforschung 246
II. Film- und Fadenforschung 246
III. Kolloidforschung 246
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 246
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 247
VI. Biochemie und Medizin. 247
VII. Technische Kolloidforschung 249

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Bücherbesprechungen:

Ramsauer, C., Elektronenmikroskopie. Bericht über Arbeiten des AEG-Forschungs-Institutes. Dritte, vermehrte Auflage 250

Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie 251

Bergmann, L., Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Dritte, völlig überarbeitete und erweiterte Auflage 251

Kluckow, P., Verarbeitung von Kautschuk, Kunstkautschuk und weichgummiähnlichen Kunststoffen. Ein Schulungsbuch. 251

Koller, S., Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Zweite, ergänzte Auflage 251

Abderhalden, E., Lehrbuch der physiologischen Chemie. 11. und 12. neubearbeitete Auflage 252

Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Dritte erweiterte Auflage . . 252

Leick, J., Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Dritte, verbesserte Auflage 252

Patent-Teil

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig a. d. Elbe.

Kainer, F. [Krczil] (Aussig a. d. Elbe), Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe (mit 4 Abb.) [Fortsetzung] 252

Berichtigung 255

Autoren-Register 256

Sach-Register 263

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kainer, Franz, Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe (Fortsetzung).

Berger, A., Über kolloides Nickelhydroxyd, II.

Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, III. und IV.

Hofmann, U., Über die Formel der Graphitsäure.

Andreasen, A. H. M., K. Skeel-Christensen und B. Kjaer, Einige Untersuchungen über die Herstellung von monodispersen Stoffen.

v. Nitzsch, W., und M. Heinrichs, Eine Analysen-Methode zur Charakterisierung der wichtigsten Fruchtbarkeitseigenschaften der Böden.

Pfeiffer, H. H., Polarisationsmikroskopische Messungen über die Abhängigkeit der Schichtendoppelbrechung pflanzlicher Chloroplasten.

Mittasch A., Aus der Entwicklungsgeschichte der Carbonylmetalle.

Prausnitz, P. H., Über poröses Glas.

Pyl, G., und K. O. Hobohm, Die Wirkungsweise von Virus-Adsorbatimpfstoffen.

Balarew, D., und M. Nikolow, Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIV. Die Frage über die Reaktionen im festen Zustande.

Brenschede, W. Zur Deformationsmechanik kautschukartiger Körper. Erweiterte Vorstellungen über die Kinetik der Kautschukelastizität.

Hedvall, J. A., und A. Lundberg, Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben.

Wöhlisch, E., H. Weitnauer, W. Grüning und Rosemarie Rohrbach, Thermodynamische Analyse der Dehnung des elastischen Gewebes vom Standpunkt der statistisch-kinetischen Theorie der Kautschukelastizität.

Dědek, J., Zur Elektrochemie der Stärkekörner.

Hüttig, G. F., Zur Systematik der Aggregatzustände.

Hüttig, G. F., Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr → A B starr, IV.

Dobrowsky, A., Über Diffusionsgleichungen, ihre modellmäßige Darstellung und über Diffusionsversuche an Kieselgelen, I., II. und III.

Verstraete, E. O. K., Über Löslichkeitsanomalien und einen neuen Typus der Bodenkörperregel.

Schwab, G.-M., und Ella Schwab-Agallidis, Kinetik der Umfällung.

Straubel, R., Zur Geometrie der Kugelpackungen, I., II.

Dawihl, W., und J. Hinnüber, Über den Aufbau der Hartmetallegierungen.

Sauerwald, F., Über die Elementarvorgänge beim Fritten und Sintern von Metallpulvern mit besonderer Berücksichtigung der Realstruktur ihrer Oberflächen.

v. Stackelberg, M., und H. Schütz, Die quantitative Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe durch die polarographische Adsorptionsanalyse.

Ruska, E., Zur Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und ihre Veränderung mit der optischen Einstellung.

Kieffer, R., und W. Hotop, Vergleich der Eigenschaften von gesinterten und geschmolzenen Metallen und Metallegierungen.

Skaupy, F., Die geschichtliche Entwicklung der Metallkeramik.

Ragoss, A., U. Hofmann und R. Holst, Die Graphitierung von Thermax-Ruß.

Würstlin, F., Dielektrische Messung der Weichmachung von Polyvinylchlorid.

Verstraete, E. O. K., und Inge Grassmann, Über die Diffusionskonstante und die Teilchengröße des Saponins der weißen Seifenwurzel (Sapoalbin).

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI.

Müller, F. H., Eine einfache Schnellbestimmungsmethode der maximalen Wasseraufnahme von Stoffen, anwendbar insbesondere für kleine Wasseraufnahmewerte und kleinste Proben.

Eisenkolb, F., Über die Verwendbarkeit von Walzzunder für metallkeramische Zwecke.

Winkler, H. G. F., Über die Thixotropie des Montmorillonits.

Endell, K., und M. von Ardenne, Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop.

Sedlatschek, K., Pulvermetallurgie.

Münster, A., Zur Theorie der Lösungen hochpolymerer Substanzen.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

103. Band | Juni 1943 | Heft 3

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bern (Schweiz).

Über kolloides Nickelhydroxyd.

Ein Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Stoffe, I.

Von A. Berger (Bern, Schweiz).[1]) (Eingegangen am 13. Januar 1943)

I. Einleitung.

A. Zweck der Arbeit.

Viele kolloide Lösungen sind dadurch ausgezeichnet, daß sie anisotrope Teilchen enthalten. Hierbei lassen sich die beiden Gruppen der stäbchen- bzw. fadenförmigen Kolloide unterscheiden.

Die erste Gruppe findet ihre Vertreter hauptsächlich in der organischen Natur. Kolloide Lösungen mit Fadenmolekülen bilden seit längerer Zeit den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Durch Anwendung verschiedener Methoden, vor allem durch Messungen der Viskosität, der Strömungsdoppelbrechung und mit Hilfe der Ultrazentrifuge ist es gelungen, in manchen derartigen Systemen bestimmtere Aussagen über Form und Größe der gelösten Makromoleküle zu machen (1).

Laminardisperse Stoffe werden sehr häufig bei Hydroxyden und basischen Salzen zweiwertiger Metalle angetroffen.

Seit längerer Zeit haben sich W. Feitknecht und Mitarbeiter eingehend mit der Erforschung dieser Systeme befaßt (2, 3). Da diese Stoffe mehr oder weniger gut kristallisiert sind, hat sich dabei die röntgenographische Untersuchungsmethode als besonders erfolgreich erwiesen. Mit ihrer Hilfe konnten die Kenntnisse über den Aufbau gelförmiger Substanzen wesentlich erweitert und vertieft werden.

So konnte unter anderem gezeigt werden, daß die Primärteilchen häufig Besonderheiten des Aufbaus aufweisen. Diese bestehen oft in einer geringen Größe und laminaren Ausbildung der Teilchen. Ferner kann eine Störstruktur (4) auftreten. So wird häufig eine Aufrauhung des Gitters, d. h. ein unvollkommener Gitterzustand, festgestellt. Manchmal treten Abweichungen von den normalen Gitterdimensionen auf oder Verschiebungen von Schichten oder Schichtpaketen, die weiter von Schwankungen des Schichtenabstandes begleitet sein können.

Die bisherigen Arbeiten beschränkten sich jedoch ausschließlich auf die Gele. Es war daher von Interesse, die Untersuchungen auch auf kolloid gelöste laminardisperse Stoffe auszudehnen, um so mehr, als Sole mit blättchenförmigen Teilchen bisher noch sehr wenig untersucht worden sind (5). Dabei ist es möglich, neben der röntgenographischen noch eine Reihe anderer Untersuchungsmethoden heranzuziehen, insbesondere solche, die sich bei der Erforschung von Lösungen mit Fadenmolekülen bewährt haben.

Damit besteht aber die Möglichkeit, auch die Sekundärteilchen in die Untersuchung mit einzubeziehen. Röntgenographisch lassen sich wohl die Eigenschaften der Primärteilchen bis in die Einzelheiten feststellen; Aussagen über den Zusammenhang der Primärteilchen unter sich lassen sich aber keine machen. Durch Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse läßt sich jedoch einerseits entscheiden, ob eine Aggregation der Primärteilchen vorliegt, andererseits können Schlüsse auf die Art der Aggregation sowie die Größe der Sekundärteilchen gezogen werden.

Die Untersuchung von Solen mit blättchenförmigen Teilchen scheint noch aus einem weiteren Grund Bedeutung zu haben. In der Natur sind die laminardispersen Stoffe in den Tonmineralien vertreten. Das kolloidchemische Verhalten der Tone ist aber vielfach noch nicht abgeklärt. Es wäre deshalb möglich, daß die Untersuchungsergebnisse an einfachen laminardispersen Stoffen auch für die Erforschung der Tone von Bedeutung sein könnten.

Als sehr geeignetes Untersuchungsobjekt erwies sich das Nickelhydroxyd. Bei einfacher che-

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde als Dissertation im Chemischen Institut der Universität Bern unternommen.

Der Hauptteil der Arbeit, nämlich die präparativen, röntgenographischen und ultramikroskopischen Untersuchungen wurden an der anorganischen Abteilung unter Herrn Prof. W. Feitknecht durchgeführt. Die strömungsoptischen und die damit zusammenhängenden Messungen der Viskosität, sowie die Trübungsmessungen erfolgten an der organischen Abteilung unter der Aufsicht von Herrn Prof. R. Signer.

Einige Ergebnisse dieser Arbeit sind unter dem Titel: Zur Kenntnis der Sole mit blättchenförmigen Teilchen. Über kolloides Nickelhydroxyd von W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger in Kolloid-Z. **101**, 12 (1942) kurz zusammengefaßt.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

mischer Zusammensetzung tritt es in ausgesprochen laminardisperser Form auf.

Verschiedene Autoren, darunter vor allem v. Laue und in jüngerer Zeit Jones haben Methoden ausgearbeitet, die es gestatten, aus Debye-Scherrer-Aufnahmen die Form und Größe der Primärteilchen zu bestimmen. Die verschiedenen Verfahren werden im folgenden im Zusammenhang mit einer systematischen Besprechung der angewandten Untersuchungsmethoden erörtert.

W. Feitknecht hat beim Nickelhydroxyd auf Grund der von v. Laue gegebenen Beziehung die Teilchendimensionen des frisch gefällten Hydroxyds abgeschätzt und dabei gefunden, daß die Dicke der Blättchen nur wenige Identitätsperioden beträgt, die Breite hingegen von der Größenordnung 10^{-6} cm ist. Ferner besitzt das Nickelhydroxyd die Eigenschaft, daß es leicht in Solform erhalten werden kann.

Mit der Herstellung der kolloiden Lösungen dieses Hydroxyds haben sich vor längerer Zeit Tower und Cooke (6) beschäftigt. Bei der Herstellung gingen sie von Nickeltartrat oder -azetat aus. Daneben beobachteten sie aber auch die Bildung des schön grün gefärbten, klaren Sols durch Auswaschen des frisch gefällten Hydroxyds.

Im ersten Kapitel des experimentellen Teils dieser Arbeit soll über Untersuchungen über die auffallende Peptisation des Nickelhydroxyds berichtet werden sowie über die Versuche, die dabei stattfindenden Vorgänge abzuklären.

Anschließend werden die Eigenschaften und zeitlichen Veränderungen der Sole dargestellt. Zu ihrer Untersuchung dienten vor allem die röntgenographische und nephelometrische Methode, ferner die Messungen von Viskosität und Strömungsdoppelbrechung. Zur Bestimmung der Größe und Form kolloid gelöster blättchenförmiger Teilchen haben Peterlin und Stuart vor einiger Zeit die theoretischen Grundlagen gegeben.

Ihre Theorie konnte nun experimentell nachgeprüft werden, indem die Teilchendimensionen einerseits röntgenographisch, andererseits aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung berechnet und miteinander verglichen wurden.

Weitere Untersuchungen befaßten sich mit der Elektrolytkoagulation der Sole.

Zum Schluß wird über einige Untersuchungen an einem anderen, ebenfalls laminardispersen Stoff berichtet, nämlich am Magnesiumhydroxyd.

Nachdem die vorliegende Arbeit nahezu abgeschlossen war, wurden die Nickelhydroxydsole noch elektronenmikroskopisch untersucht. Über diese Untersuchungen, die gestatten, die von uns gefundenen Ergebnisse zu verifizieren, ist kürzlich nebst einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit berichtet worden (5).

B. Untersuchungsmethoden.

1. Röntgenographische Methode.

Mit Hilfe der röntgenographischen Methode ist man in der Lage, den inneren Aufbau kristalliner Körper weitgehend zu erforschen. Unter anderem gestattet die Methode die Größe und Form von Teilchen kolloider Dimensionen zu berechnen. Sie erfaßt dabei jedoch nur die Primärteilchen, während sie keinen Aufschluß über eine allfällige Aggregation geben kann. Zur Untersuchung der Sekundärteilchen muß sie daher durch andere Untersuchungsmethoden ergänzt werden.

Grundlage der röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung bildet die von P. Scherrer (7) festgestellte Erscheinung, daß bei kolloiden Dimensionen die Linien auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen verbreitert sind. Die Verbreiterung wird meßbar, sobald die Kristallitdimensionen unter ca. 1000 Å sinken. Dadurch lassen sich auch sofort Schlüsse auf die Form der Teilchen ziehen. Sind nämlich die Dimensionen nach den verschiedenen kristallographischen Richtungen voneinander abweichend, so muß sich dies röntgenographisch in einer ungleichmäßigen Verbreiterung der Linien äußern. Die Reflexe der Flächen, senkrecht zu denen die Ausdehnung am kleinsten ist, müssen dabei die größte Linienverbreiterung ergeben (8).

Bei laminardisperser Ausbildung der Primärteilchen müssen daher die Basis- und Pyramidenreflexe mit größerem l gegenüber den Prismen- und Pyramidenreflexen mit kleinerem l viel stärker verbreitert erscheinen.

Für die exakte Berechnung der Kristallitdimensionen hat v. Laue die theoretischen Grundlagen geschaffen. Die Methode wurde dann hauptsächlich durch R. Brill und in jüngerer Zeit durch Jones in theoretischer und praktischer Hinsicht ausgebaut und verfeinert. Im folgenden sollen die verschiedenen Methoden besprochen und ihre Anwendbarkeit bei der Untersuchung von Nickelhydroxyd erörtert werden.

v. Laue (9) hat für die Berechnung von Kristallitdimensionen eine Gleichung aufgestellt, die für das hexagonale System folgendermaßen lautet:

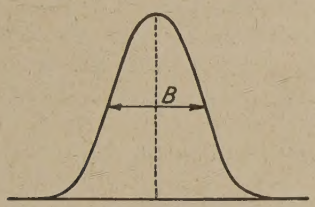
$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \Bigg/ \frac{\left(\frac{4}{3a^2 m_1}\right)^2 \left[(h+k)^2 + \frac{1}{4}(h^2+k^2)\right] + \left(\frac{l}{m_2 c^2}\right)^2}{\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}, \qquad [1]$$

wobei

$$\eta = \frac{\cos\vartheta}{3{,}6 \cdot \pi \cdot R}\left(B - \frac{1}{B}(\pi r \cos\vartheta)^2\right). \qquad [1a]$$

Dabei bedeuten: λ Wellenlänge der benützten Röntgenstrahlung; a, c Dimensionen der Elementarzelle; m_1, m_2 Zahl der Netzebenen in der a- bzw. c-Richtung; h, k, l Millersche Indizes; ϑ Reflexionswinkel; R Kameraradius; r Stäbchenradius; B Halbwertsbreite.

Die Halbwertsbreite läßt sich aus der Photometerkurve des betreffenden Reflexes bestimmen, indem die Fläche, die durch die Kurve gebildet wird (siehe Fig. 1) ausgemessen und durch die Höhe dividiert wird. In genügender Näherung stellt sie die Breite der Kurve an der Stelle dar, wo die Intensität die Hälfte beträgt.



[Fig. 1. Bestimmung der Halbwertsbreite.

v. Laue geht bei der Berechnung so vor, daß er zunächst den Einfluß der Stäbchendicke auf die Halbwertsbreite ermittelt und eine Zahl η berechnet, die ein Maß für die wahre Verbreiterung der Linie darstellt und nur noch von den Kristallitdimensionen abhängt.

Für sehr große Kristallite wird nach Gleichung [1] $\eta = 0$, und die Halbwertsbreite der Linie wird nach Gleichung [1a] zu

$$b = \pi \cdot r \cdot \cos\vartheta. \qquad [2]$$

Die von v. Laue durchgeführte Berechnung gilt aber nur unter der Voraussetzung eines vollständig absorptionsfreien Präparates. Diese Bedingung ist aber praktisch nur in wenigen Fällen erfüllt. Beim Nickelhydroxyd kann diese Methode infolge des Absorptionseinflusses nicht ohne weiteres verwendet werden.

Für den Grenzfall der vollständigen Absorption hat R. Brill (10) folgende Näherungsformel angegeben:

$$\eta = \frac{r}{R} \cdot f \cdot \left(\frac{b}{r} - f'\right), \qquad [1b]$$

$$f = 0{,}004 + 0{,}084 \cdot \cos\vartheta,$$
$$f' = 0{,}0046 \cdot \vartheta^0.$$

Auch diese Gleichung ist beim Nickelhydroxyd im allgemeinen nicht anwendbar. Immerhin läßt sich nun aus den obigen Gleichungen von v. Laue und von Brill der Einfluß der Absorption übersehen.

Für 001 reduziert sich die Gleichung [1] zu

$$\eta = \lambda/4 \cdot \pi \cdot c m_2. \qquad [3]$$

In Fig. 2 ist die Beziehung zwischen m_2 und der Halbwertsbreite B, die sich aus den Formeln [1] und [1a] bzw. [1] und [1b] ergeben, bei verschiedenen Stäbchendurchmessern dargestellt. Bei vollständig absorbierenden Präparaten ist der Einfluß des Stäbchendurchmessers auf die Halbwertsbreite praktisch zu vernachlässigen. Es wurde daher nur eine Kurve gezeichnet.

Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, daß bei hinreichend großer Halbwertsbreite des 001-Reflexes die Unterschiede, die durch die Absorption bedingt werden, sich immer mehr verflachen.

Bei den untersuchten Nickelhydroxydsolen betrug die Halbwertsbreite der Basis meist über 2,0 mm. Wird noch ein Stäbchen von geringer Dicke gewählt (meist wurden solche von 0,5 mm Durchmesser gebraucht), dann ist der Unterschied der Dimensionen für den Fall der vollständigen und der Absorptionslosigkeit schon recht klein.

Bei der Auswertung konnte daher so verfahren werden, daß aus Fig. 2 die Werte für die zwei Grenzfälle für eine bestimmte Halbwertsbreite entnommen und daraus das Mittel gebildet wurde.

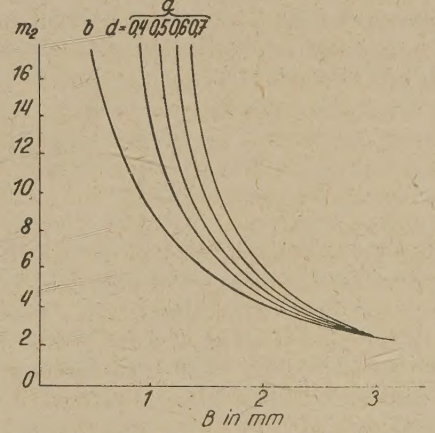


Fig. 2. Beziehung zwischen Halbwertsbreite B und der Zahl der Netzebenen m_2 für 001.
a) Keine Absorption (v. Laue), Einfluß der Stäbchendicke d.
b) Vollständige Absorption (Brill).

Für die Berechnung von m_2 aus den Pyramidenreflexen muß m_1 bekannt sein. Nun ist aber $m_1 \gg m_2$. Gleichung [1] kann daher mit genügender Genauigkeit in folgender Form verwendet werden:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\frac{\left(\frac{l}{m_2 c^2}\right)^2}{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \qquad [4]$$

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit von m_2 von der Halbwertsbreite B führt zu ähnlichen Kurven, wie bei 001 (Fig. 2). Die Berechnung kann daher auf gleiche Weise durchgeführt werden.

Die Bestimmung von m_1 nach v. Laue oder Brill bereitet Schwierigkeiten. Bei der geringen Verbreiterung der Pyramidenreflexe macht sich der Absorptionseffekt auf die Auswertung sehr stark geltend. Dasselbe gilt für die Berechnung von m_2 bei stark gealterten Präparaten, bei denen Basis und Pyramidenreflexe erheblich schärfer sind. Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, werden in diesem Fall die Unterschiede zwischen den Formeln von v. Laue und Brill viel zu groß.

Es wurde zunächst versucht, durch Vermischen des Nickelhydroxyds mit einer amorphen, wenig absorbierenden Substanz (es wurde ein Formaldehyd-Harnstoffharz verwendet) die Absorption so stark herabzusetzen, daß die Gleichung von v. Laue angewendet werden könnte.

Zuvor wurden Kontrollversuche mit NaCl durchgeführt, das mit dem Harz vermischt wurde. Es wurde gezeigt, daß bei unendlich großen Kristallen die Halbwertsbreiten der Linien sich nach Gleichung [2] berechnen lassen. Die aus den Photometerkurven ermittelten Halbwertsbreiten erwiesen sich aber selbst bei einem Mischungsverhältnis von einem Teil Nickelhydroxyd auf 4 Teile Harz kleiner als die berechneten. Man hat offenbar selbst hier noch eine gewisse Absorption.

Infolge dieser Unsicherheit wurde die Methode von Jones herangezogen.

Die von F. W. Jones (11) angegebene, sehr elegante Methode hat gegenüber denjenigen von v. Laue bzw. Brill mancherlei Vorteile. So braucht der Durchmesser des Stäbchens nicht bekannt zu sein. Das Blendensystem kann beliebig sein, und es braucht nicht eine enge Lochblende vorzuliegen, wie v. Laue bei seinen Berechnungen voraussetzte. Schließlich spielt die Absorption durch das Präparat keine Rolle.

Die Ausschaltung dieser Faktoren wird dadurch ermöglicht, daß ihr Einfluß experimentell und nicht rechnerisch, wie bei v. Laue und Brill, festgestellt wird.

Die zu untersuchende Substanz wird mit einer Standardsubstanz, d. h. mit einem Kristallpulver, bei dem die Kristalldimensionen über 1000 Å betragen und somit vollständig scharfe Reflexe ergeben, vermischt. Aus den Photometeraufnahmen werden dann die Halbwertsbreiten der Standardsubstanz ermittelt und auf die Reflexionswinkel der zu untersuchenden Substanz extrapoliert. Aus der Halbwertsbreite B und den für denselben Reflexionswinkel extrapolierten Halbwertsbreiten b der Standardsubstanz läßt sich dann eine Zahl β berechnen bzw. aus einer von Jones angegebenen graphischen Darstellung entnehmen, die mit den Teilchendimensionen in folgender Beziehung steht:

$$\beta = \frac{\lambda \cdot R}{\cos \vartheta} \Bigg/ \frac{\left(\frac{4}{3a^2 m_1}\right)^2 \left[(h+k)^2 + \frac{1}{4}(h^2+k^2)\right] + \left(\frac{l}{m_2 c^2}\right)^2}{\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}. \qquad [5]$$

Bei der Ableitung der Gleichung weist Jones auf einen Irrtum von v. Laue hin, der für eine Konstante 1,8, während Jones 2,0 errechnet. Beim Vergleich der nach beiden Methoden berechneten Teilchendimensionen ist daher zu berücksichtigen, daß die Werte nach Jones 10 Proz. höher liegen müssen.

Durchführung der Teilchengrößenbestimmung.

Zur Herstellung der Röntgenaufnahmen wurde eine Debye-Scherrer-Kamera von einem Durchmesser von 57,3 mm verwendet, die eine gewöhnliche Spaltblende besaß. Belichtet wurde mit Cu-Strahlung, die mit Nickel gefiltert wurde. Die Expositionszeit betrug im allgemeinen 30 Minuten. Die Schwärzung war dabei nicht sehr stark, so daß noch vollständige Proportionalität zwischen Photometerausschlag und Schwärzung anzunehmen war. Vor der Ausmessung der Halbwertsbreiten wurde die Streustrahlungsschwärzung graphisch auf der Photometeraufnahme abgezogen.

Bei Bestimmungen nach Jones wurde als Standardsubstanz NaCl verwendet. Eine Mischung von 5 Teilen Nickelhydroxyd auf 2 Teile NaCl erwies sich als die günstigste.

Es konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die Prismenreflexe verbreitert waren. Infolge des geringen Betrages der Verbreiterung ist allerdings die Berechnung mit ziemlicher Unsicherheit behaftet. Durch Messungen an einer recht großen Zahl von Photometerkurven ließ sich jedoch feststellen, daß bei Nickelhydroxydsolen die Ausdehnung in der $\bar{a}$-Richtung zwischen 400 und 600 Å beträgt.

Bei der Auswertung wurde meist nur der 110-Reflex verwendet, da 100 so nahe mit einem NaCl-Reflex zusammenfiel, daß die Auswertung ungenau wurde.

In wenigen Fällen wurde auch so verfahren, daß die Aufnahme ohne NaCl erfolgte. Zur Berechnung wurde dann die extrapolierte Halbwertsbreite der Standardsubstanz aus anderen Aufnahmen verwendet, bei denen der Stäbchendurchmesser gleich groß war. Dieses Verfahren ist nicht ganz korrekt, lieferte aber Ergebnisse, die mit den anderen übereinstimmten.

Über die Ermittlung der Dimensionen in der c-Richtung ist schon berichtet worden. In vielen

Fällen wurden diese Dimensionen auch nach Jones bestimmt. Dabei ergab sich, daß diese Methode, auch nach Abzug von 10 Proz., meist etwas höhere Werte liefert als diejenige von v. Laue.

2. Viskosität.

Die viskosimetrischen Messungen wurden mit einem Ostwaldschen Viskosimeter durchgeführt. Die Meßergebnisse lassen sich nach zwei Seiten hin verwerten. Einmal lassen sich mit Hilfe der Viskosität qualitative Aussagen über Zustandsänderungen, wie z. B. Aggregation—Desaggregation machen. In dieser Hinsicht wurden die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Peptisation und der Koagulation ausgewertet. Bei besonders einfachen Systemen lassen sich ferner Schlüsse auf die Gestalt der kolloid gelösten Teilchen ziehen.

Einstein hat für Sole mit ungeladenen kugeligen Teilchen folgende Gleichung aufgestellt:

$$\eta_{sp} = 2{,}5 \cdot \varphi. \qquad [6]$$

Darin bedeuten:

$$\varphi = \frac{\text{Volumen der gelösten Substanz}}{\text{Gesamtvolumen der Lösung}}$$

η_{sp} = Spez. Viskosität. Sie ist definiert durch $\eta_{sp} = \eta_r - 1$.

Bei Solen mit anisotropen Teilchen ist eine Abweichung vom Einsteinschen Gesetz festzustellen, die sich in einer viel höheren Viskosität äußert.

Verschiedene Autoren, wie W. Kuhn (12), E. Eisenschitz (13) und andere, haben eine Beziehung zwischen Viskosität und Achsenverhältnis für stäbchenförmige Teilchen hergeleitet. J. M. Burgers (14) hat die verschiedenen Ansätze einer kritischen Prüfung unterzogen und ergänzt. Ferner hat er die Beziehung zwischen Viskosität und Achsenverhältnis für ein weites Gebiet von $a:b$ numerisch ausgerechnet.

Vor einiger Zeit haben A. Peterlin und A. H. Stuart (15) dieses Problem ebenfalls behandelt. Dabei haben sie auch für blättchenförmige Teilchen eine Beziehung aufgestellt. Diese lautet:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{4}{9} + \frac{4p'}{3\pi} \qquad p' \gg 1, \qquad [7]$$

p' bedeutet das Achsenverhältnis des als Rotationsellipsoid gedachten Teilchens. Dieses ist definiert durch

$$p' = a_2/a_1, \qquad [8]$$

wobei a_1 die kleine, a_2 die große Achse bedeuten.

c ist die Volumenkonzentration. Sie berechnet sich aus der Gewichtskonzentration c_g und der Dichte D des Nickelhydroxyds nach

$$c = c_g/D. \qquad [9]$$

Die Bedingungen, unter denen die Beziehung zwischen Viskosität und Achsenverhältnis hergeleitet wurde, sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die Konzentration der Lösung muß gering sein, damit keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht.
2. Die Teilchen müssen gegenüber den Lösungsmittelmolekülen groß sein.
3. Sie müssen starr sein.
4. Es darf keine Strukturviskosität vorliegen.
5. Das System soll nicht polydispers sein.
6. Die Teilchen müssen elektrisch ungeladen sein.

Die ersten 5 Bedingungen waren in allen Fällen, in denen eine Berechnung des Achsenverhältnisses erfolgte, gut erfüllt. Insbesondere, was die Starrheit der Teilchen anbelangt, ist anzunehmen, daß bei den kristallisierten blättchenförmigen Teilchen diese Bedingung sicher viel besser erfüllt sein wird als bei den bis dahin untersuchten Fadenmolekülen.

Anders steht es mit der letzten Voraussetzung, die hier nicht zutrifft. Eine Ladung der Teilchen kann aber nach v. Smoluchowski (16) eine starke Erhöhung der Viskosität zur Folge haben. Nach Untersuchungen von H. Staudinger (17) läßt sich dieser Effekt durch Zufügen von Neutralsalz beheben. Analoge Beobachtungen machten H. Nitschmann und H. Guggisberg (18) an Fadenmolekülen. Auch an einigen anorganischen Solen wurde dieser Effekt beobachtet (19); doch war er hier nur gering. Es wurde deshalb untersucht, inwieweit eine Beeinflussung der Nickelhydroxydsole durch Elektrolyte im Sinn einer Viskositätserniedrigung in Frage komme. Dabei ergab sich, daß bei den klaren Lösungen der Effekt von v. Smoluchowski nicht festzustellen war. Bei Zugabe geringer Mengen NaCl konnte auch bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen keine Änderung der Viskosität festgestellt werden.

Bei größeren NaCl-Mengen trat dann eine Zunahme der Zähigkeit infolge Aggregation ein.

3. Strömungsdoppelbrechung.

Im Laufe der letzten Jahre hat sich die Methode der Strömungsdoppelbrechung zu einem sehr leistungsfähigen Hilfsmittel bei der Erforschung der Fadenmoleküle entwickelt. Sole mit scheibchenförmigen Teilchen sind dagegen bis dahin noch sehr wenig untersucht worden. Daß derartige Systeme aber auch strömungsdoppelbrechend sind, haben H. Pfeiffer (20) an Herapatit — und A. v. Buzagh (21) an Bentonitsuspensionen nachgewiesen.

Die Erscheinung der Strömungsdoppelbrechung ist stets dann zu beobachten, wenn linear

polarisiertes Licht ein strömendes Sol, das anisotrope Teilchen enthält, durchsetzt. Die zur Messung des Effektes im Chemischen Institut der Universität Bern aufgestellte Apparatur, die eingehender von A. Wissler (22) beschrieben wurde, ist folgendermaßen eingerichtet:

Der Tisch eines Polarisationsmikroskopes trägt eine Küvette, die einen gut zentrierten massiven Zylinder enthält. Dieser kann in Rotation gebracht werden und setzt dadurch die in dem engen Zwischenraum befindliche Flüssigkeit einem Schergefälle aus. Durch Drehen des Tisches kann der Winkel zwischen der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes und der Strömungsrichtung der Lösung verändert werden. Die Lichtquelle ist eine Natriumdampflampe. Die Küvette besteht aus Edelstahl und hat folgende Dimensionen:

Höhe der Apparatur	4,65 cm
Radius des Innenzylinders	2,475 cm
Spaltbreite	0,0209 cm

In wenigen Fällen, wo es sich darum handelte, bei ganz kleinen Strömungsgradienten Messungen durchzuführen, wurde ein Zylinder von kleinerem Radius verwendet. Die Spaltbreite betrug dabei 1,0229 mm. Die Messungen wurden im allgemeinen bei Gradienten durchgeführt, die sich weit unter dem kritischen Gradienten befanden, das ist demjenigen, bei dem die laminare in die turbulente Strömung übergeht ($G_{kr} = 10500$ für Spaltbreite 0,0209 cm).

Die Strömungsdoppelbrechung kommt dadurch zustande, daß die anisotropen Teilchen in der strömenden Flüssigkeit orientiert werden. Stäbchen stellen sich dabei so ein, daß bei maximaler Orientierung ihre größte Achse mit der Strömungsrichtung zusammenfällt. Blättchenförmige Teilchen richten sich so, daß ihre kleinste Achse senkrecht zur Strömungsrichtung steht.

Experimentell lassen sich zwei Größen bestimmen: der Orientierungswinkel φ und der Betrag der Doppelbrechung $\Delta n = n_\gamma - n_\alpha$. Sie hängen vom Strömungsgradienten ab. Dieser ergibt sich aus der Winkelgeschwindigkeit ω, dem Radius r_i des rotierenden Zylinders und der Spaltbreite d nach folgender Beziehung:

$$G = \omega \cdot r_i/d. \qquad [10]$$

Es hat sich gezeigt, daß das Geschwindigkeitsgefälle bei nicht zu großer Spaltbreite bei gegebener Rotationsgeschwindigkeit des Zylinders über die ganze Spaltbreite konstant ist.

Ch. Sadron (23) sowie A. Peterlin und A. H. Stuart (15) haben Beziehungen zwischen den experimentell bestimmten Größen und den Teilchendimensionen theoretisch abgeleitet. Dabei haben Peterlin und Stuart die Berechnung auch für scheibchenförmige Teilchen durchgeführt.

Grundlage für die Berechnung der Teilchendimensionen aus dem Orientierungswinkel ist der Umstand, daß zwei entgegengesetzt wirkende Faktoren vorhanden sind. Unter der Einwirkung einer Scherkraft, die vom Strömungsgradienten G abhängt, sucht sich das Teilchen zu orientieren. Diesem Bestreben wirkt die Brownsche Bewegung des Teilchens entgegen, die durch eine Rotationsdiffusionskonstante D charakterisiert werden kann. Bei Überwiegen der Brownschen Bewegung gilt folgende Beziehung:

$$\alpha = G/12\,D \qquad G \to 0, \qquad [11]$$

α bedeutet dabei $\varphi - \frac{\pi}{4}$ (ausgedrückt im Bogenmaß), wobei unter dem Orientierungswinkel φ der Winkel zwischen der Richtung des Strömungsgefälles und der bevorzugten Teilchenorientierung verstanden wird. (Er ist der Komplementärwinkel des nach Peterlin und Stuart definierten Orientierungswinkels $\varkappa$.)

Die Diffusionskonstante D, die nach Gleichung [11] berechnet werden kann, steht mit dem Teilchenvolumen und seinen Dimensionen in folgender Beziehung:

$$D = \frac{k \cdot T \cdot f(p')}{\eta_L \cdot V}. \qquad [12]$$

Hierin bedeuten: k Boltzmannsche Konstante; T absolute Temperatur; η_L Viskosität des Lösungsmittels; V Teilchenvolumen.

$f(p')$ ist eine Funktion des Achsenverhältnisses $p' = a_2/a_1$, wobei a_1 die Dicke, a_2 den Durchmesser der Scheibchen darstellt.

Für blättchenförmige Teilchen berechnet sich $f(p')$ aus:

$$f(p') = \frac{p'^2}{4\,(p'^2-1)}\left[1 + \frac{p'^2-2}{\sqrt{p'^2-1}} \cdot \operatorname{arc\,tg}\sqrt{p'^2-1}\right]. \qquad [13]$$

Für große p' reduziert sich die Gleichung zu

$$f(p') = \frac{1}{p'}\,(1 + p' \cdot \operatorname{arc\,tg} p'). \qquad [13a]$$

Die Abhängigkeit von $f(p')$ von p' nach [13a] ist in Fig. 3 dargestellt.

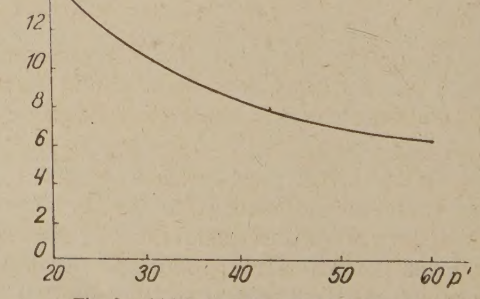


Fig. 3. Abhängigkeit von $f(p')$ von p'.

Da Gleichung [12] zwei Unbekannte, nämlich V und p' enthält, lassen sich aus dem Orientierungswinkel bei $G \to 0$ allein die Teilchendimensionen nicht berechnen.

Peterlin und Stuart haben allerdings vorgeschlagen, aus weiteren Orientierungswinkeln bei kleinen Gradienten das Achsenverhältnis zu berechnen und haben eine entsprechende Näherungsgleichung angegeben. Doch dürfte diese Methode aus verschiedenen Gründen kaum praktische Verwendung finden.

Hingegen kann das Achsenverhältnis nach Peterlin und Stuart direkt aus der Viskosität bestimmt werden (vgl. S. 189). Aus Fig. 3 läßt sich dann sofort $f(p')$ entnehmen und nach Gleichung [12] das Volumen berechnen.

Aus Volumen und Achsenverhältnis lassen sich aber auch nach der Gleichung [14]

$$V = \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot a_1 \cdot a_2^2, \qquad [14]$$

die Achsen selbst bestimmen.

Der mathematischen Behandlung liegen eine Reihe von Voraussetzungen zugrunde, die im wesentlichen dieselben wie bei der Auswertung der Viskosität (vgl. S. 189) sind. Eine nicht immer erfüllte Bedingung ist diejenige der vollständigen Monodispersität. Damit ergibt sich eine Beschränkung der rechnerischen Auswertung, indem bei polydispersen Systemen nur qualitative Aussagen gemacht werden können.

Der gemessene Betrag der Doppelbrechung wurde nur einer qualitativen Betrachtung unterzogen.

Allerdings haben Peterlin und Stuart eine Formel für blättchenförmige Teilchen entwickelt, die die Doppelbrechung bei $G \to 0$ mit den Teilchendimensionen und Brechungsindizes von Lösung, Lösungsmittel und den Hauptbrechungsindizes der gelösten Teilchen verknüpft.

Diese lautet:

$$(\Delta n)_{G \to 0} = 2 \cdot \pi \cdot c \cdot \frac{G \cdot b}{15 D} \cdot f(p', n_L, n, n_1, n_2). \qquad [15]$$

Hierin bedeuten: Δn Betrag der Doppelbrechung; c Volumenkonzentration; G Gradient; D Diffusionskonstante; b Funktion des Achsenverhältnisses, $b = \frac{a_1^2 - a_2^2}{a_1^2 + a_2^2}$; $f(p', n_L, n, n_1, n_2)$ Funktion des Achsenverhältnisses p', des Brechungsindex n_L des Lösungsmittels, der Lösung n, und die Brechungsindizes n_1 und n_2 des gelösten Stoffes.

Danach läßt sich die Stärke der Doppelbrechung in zwei Faktoren zerlegen, einerseits in einen Orientierungsfaktor und andererseits in einen optischen Anisotropiefaktor, der sich wiederum aus der Eigenanisotropie und der Formanisotropie des Teilchens zusammensetzt.

Infolge des unbekannten Wertes von n_1 und n_2 wurde die durch Gleichung [15] ausgedrückte Beziehung zur Auswertung nicht verwertet.

4. Trübungsmessungen.

Die Trübungsmessungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die zeitlichen Veränderungen von Solen zu verfolgen.

Zur Messung wurde das Zeisssche Nephelometer verwendet. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Meßwerte der Trübung beziehen sich auf die Vergleichsscheibe 4 dieses Instrumentes.

In einem Fall wurde versucht, aus Trübungsmessungen mit Hilfe des Rayleighschen Gesetzes zu quantitativen Aussagen über die Aggregation der Teilchen zu gelangen.

Rayleigh hat für die Lichtstreuung durch kolloide Lösungen folgendes Gesetz aufgestellt:

$$I = k \cdot N \cdot v^2 \cdot f(n_L, n). \qquad [16]$$

Es bedeuten: I Intensität des gestreuten Lichtes; N Zahl der kolloiden Teilchen pro ccm; v Volumen eines Teilchens; k Konstante; $f(n_L, n)$: $f(n_L, n) = n^2 - n_L^2)/(n^2 + 2\, n_L^2)$, wobei n den Brechungsindex des Teilchens, n_L den Brechungsindex des Lösungsmittels bedeutet.

Dem Gültigkeitsbereich des Gesetzes sind Grenzen gezogen, die durch Teilchengröße und Teilchenform bedingt sind. Nach W. Lotmar (24) gilt das Gesetz nur streng, wenn der Durchmesser d der Teilchen viel kleiner als die Wellenlänge λ des Lichtes ist. Im Bereich $d \sim \lambda$ ist hingegen die Streulichtintensität geringer, als durch das Gesetz gefordert wird. Formänderungen haben dagegen sowohl im Bereich $d \ll \lambda$ wie $d \sim \lambda$ nur sehr geringen Einfluß auf die Intensität des Streulichtes.

Die untersuchten Nickelhydroxydsole scheinen infolge der laminaren Ausbildung der Teilchen gerade an der Gültigkeitsgrenze des Rayleighschen Gesetzes zu stehen. Bei stärker aggregierten Teilchen dürfte das Gesetz jedoch wohl nur näherungsweise gelten.

5. Ultramikroskopische Messungen.

Die ultramikroskopische Methode ließ sich nur in wenigen Fällen zur Untersuchung heranziehen.

Verwendet wurde ein Spalt-Ultramikroskop nach Siedentopf-Zsigmondy (25).

Bei der Bestimmung des ausgegrenzten Volumens wurde die Küvette mit einer äußerst verdünnten Lösung von Fluoreszein gefüllt.

Das Auszählen der Teilchen wurde durch die Verwendung eines Zählwerkes nach Spengler und Hirschmüller (26) wesentlich erleichtert. Die Verdünnung des Sols wurde dabei so gewählt, daß im Felde 0—2 Ultramikronen sichtbar waren.

Da bei dieser starken Verdünnung das Gesichtsfeld zu dunkel war, um die Feldbegrenzung zu erkennen, wurde dem Sol eine Spur Fluoreszein zugesetzt.

Die Berechnung der Teilchengröße erfolgte nach der von Sv. Odén (27) angegebenen Formel:

$$d = 2 \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{V \cdot c}{D \cdot N}}. \qquad [17]$$

d Durchmesser des kugelig gedachten Teilchens; V ausgegrenztes Volumen in ccm; c Konzentration der dispersen Phase in g/ccm; D Dichte des kolloiden Teilchens; N Zahl der Teilchen im Volumen V.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei locker aggregierten Teilchen die Dichte der Sekundärteilchen unbekannt und sicher infolge des Wassergehaltes solcher Gebilde bedeutend kleiner als die röntgenographische des Nickelhydroxyds ist. Die nach Gleichung [17] berechneten Teilchendurchmesser müssen daher stets zu klein ausfallen, wenn für D die röntgenographische Dichte eingesetzt wird.

Aus diesem Grunde scheint es besser angebracht zu sein, das „mittlere Molekulargewicht" der Teilchen anzugeben, das sich nach der Gleichung [18] berechnet.

$$M = c \cdot V/N \cdot m_H, \qquad [18]$$

m_H bedeutet das absolute Atomgewicht des Wasserstoffs $= 1{,}663 \cdot 10^{-24}$ g.

II. Die Peptisation.

A. Die Erscheinungen bei der Peptisation und allgemeines Verhalten der Nickelhydroxydsole.

Nickelhydroxydsole sind bis dahin noch wenig untersucht worden. Am eingehendsten haben sich mit ihnen Tower und Cooke (6) befaßt. Bei der Herstellung der Sole gingen sie von einer Lösung von Nickeltartrat oder -azetat aus, die mit alkoholischer Lauge versetzt wurde. Nach dem Dialysieren wurde das gelartige Hydroxyd in Wasser zum Sol aufgelöst. Eine weitere von ihnen vorgeschlagene Methode, die rascher und viel einfacher ist, besteht darin, daß das Sol durch Auswaschen von frisch gefälltem Hydroxyd bereitet wird. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Herstellungsverfahren übernommen und weiter ausgebaut.

Die Fällung des Hydroxyds wurde in der Art durchgeführt, daß zu Nickelchloridlösung Natronlauge in geringem Überschuß hinzugegeben wurde. Wie W. Feitknecht und A. Collet (28) gezeigt haben, wandelt sich das zunächst ausfallende basische Nickelchlorid Va unter diesen Bedingungen sofort in das Hydroxyd um. Tatsächlich enthielt der Bodenkörper nach mehrmaligem Auswaschen nur Spuren von Chlorionen.

Nebenbei wurden auch Sole aus Nickelnitrat hergestellt. Diese erwiesen sich aber als bedeutend weniger beständig.

Die Peptisation des frisch gefällten Hydroxyds erfolgt nach mindestens dreimaligem Auswaschen. Beim Zentrifugieren setzt sich jedoch die Hauptmenge des Niederschlages ab. Die auf diese Weise erhaltenen kolloiden Lösungen sind stark trüb und sedimentieren ganz langsam mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 1 mm pro Tag.

Die Menge des kolloid in Lösung gehenden Niederschlages hängt dabei von der Zahl der Auswaschungen ab. Ein Sol maximaler Konzentration wurde stets nach dem vierten Auswaschen beobachtet. Ferner ist das Ausmaß der Peptisation abhängig von der Konzentration der Lösungen, aus denen gefällt wurde. Bei Hydroxydniederschlägen, die aus 0,1 n Lösungen erhalten wurden, konnte keine Peptisation festgestellt werden. Hingegen peptisieren solche aus 0,5 n und konzentrierteren Lösungen beträchtlich.

Wird das ausgewaschene Hydroxyd unter Wasser einige Zeit stehen gelassen, dann erfolgt eine vollständige Peptisation des Bodenkörpers, und es werden die von Tower und Cooke beschriebenen, vollständig klaren Lösungen erhalten. Man hat also zwei verschiedene Arten von Nickelhydroxydsolen zu unterscheiden: Die trüben Lösungen, die bei kurzer, und die klaren, die bei langer Peptisationszeit entstehen.

Da die Reproduzierbarkeit der klaren Sole stark von der Art der Fällung und des Auswaschens abhängt, sei im folgenden die angewandte Herstellungsweise ausführlicher beschrieben.

Zu 20 ccm 0,5 n Nickelchloridlösung wurden 21 ccm 0,5 n Natronlauge tropfenweise unter ständigem mechanischem Rühren zugegeben. Ein Zentrifugenglas von 100 ccm Inhalt wurde mit dem Niederschlag beschickt und mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Zentrifugieren (5 Min. bei 2000 Touren) wurde vom Bodenkörper weggegossen, wieder mit Wasser aufgefüllt, der Niederschlag mit einem Glasstab sorgfältig aufgerührt und nochmals zentrifugiert. Nach dem Aufrühren des Bodenkörpers in frischem Wasser wurde er in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen.

Nach 1—3 Tagen war die Peptisation beendet. Das zum größten Teil zu Boden sedimentierte Nickelhydroxyd hatte sich in ein grasgrünes, durchscheinendes Gel verwandelt und beim Umschütteln der Flasche wurde die kolloide Lösung erhalten. Bei nicht vollständiger Peptisation werden Sole erhalten, die beim Bewegen eine Schlierenbildung aufweisen.

Diese rührt von größeren anisotropen Teilchen her, die im Verlauf der nächsten Stunden verschwinden.

Nach vollendeter Peptisation zeigt das Sol keine Schlieren mehr, es ist schön grün gefärbt und vollkommen klar. Die Peptisationsdauer hängt von der Rührgeschwindigkeit beim Fällen des Hydroxyds ab. Ist diese hoch, dann ist die Peptisation nach einem Tag beendet; ist die Rührgeschwindigkeit jedoch klein (1—2 Umdrehungen pro Sekunde), so dauert die Peptisation 2—3 Tage.

Bei erhöhter Temperatur erfolgt die Peptisation bedeutend rascher. Am raschesten erhält man Nickelhydroxydsole, wenn das ausgewaschene und in Wasser aufgeschlämmte Hydroxyd zum Sieden erhitzt wird. Schon in wenigen Minuten ist die Peptisation beendet. Das auf diese Weise bereitete Sol besitzt allerdings einen etwas größeren Trübungsgrad. Die Untersuchung mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung ergab, daß das Sol polydispers ist; es enthält in geringer Menge Teilchen, die bedeutend größer als die übrigen sind.

Um diese Teilchenvergröberung zu vermeiden, wurden die Sole daher stets nach der zuerst beschriebenen Methode, also bei Zimmertemperatur hergestellt.

Die Konzentration der zur Untersuchung verwendeten Sole betrug stets etwa 5 g Nickelhydroxyd im Liter.

Sole höherer Konzentration können leicht erhalten werden, indem man entweder das ausgewaschene Hydroxyd in einer entsprechend kleinen Wassermenge peptisieren läßt oder dann ein Sol von geringerer Konzentration eindampft. Es wurden so kolloide Lösungen bis zu 19 g Nickelhydroxyd im Liter erhalten. Diese zeigten aber schon vielfach die Erscheinung der Thixotropie. Ausgesprochene Thixotropie mit einer sehr kurzen Erstarrungszeit wurden schon bei weniger konzentrierteren Lösungen (etwa 10 g Nickelhydroxyd im Liter) beobachtet, wenn diese mit einer geringen Menge NaCl versetzt wurden.

Was die Stabilität der Sole anbelangt, so zeichnen sie sich durch eine sehr hohe Hitzebeständigkeit aus. Ein Sol wurde längere Zeit am Rückflußkühler bei Siedetemperatur gehalten. Die Trübung nahm stark zu, das Sol blieb aber durchaus beständig. Eine Koagulation trat erst nach vielen Tagen ein. Gegenüber Elektrolyten erwiesen sich die Sole als außerordentlich empfindlich. Spuren von Elektrolyt, insbesondere schon das Kohlendioxyd der Luft, bewirken eine Veränderung im Sinne einer teilweisen Aggregation; die Lösung wird dadurch schwach polydispers. Da die Strömungsdoppelbrechung sehr empfindlich auf geringe Veränderungen der Teilchengröße ist, hat sich dieser Effekt bei Messungen manchmal störend bemerkbar gemacht. Bei längerer Kohlensäureeinwirkung bzw. bei Steigerung des Elektrolytzusatzes macht sich eine ständig zunehmende Trübung bemerkbar. Schließlich beginnt das Sol langsam zu sedimentieren. Die Koagulation durch die Kohlensäure ist aber reversibel; man kann eine trüb und zum Sedimentieren gekommene Lösung dadurch wieder klar und stabil erhalten, daß man sie einige Minuten auskocht.

In gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, scheinen die Sole jahrelang haltbar zu sein. Nach längerem Stehen scheiden sich manchmal aus den Lösungen kleine sehr dünne Plättchen von Nickelhydroxyd aus. Sie zeigen Doppelbrechung, aber nur wenn ihre gut ausgebildeten Flächen gegen den Objekttisch etwas geneigt sind. Die kristallographische Achse fällt also mit der Richtung der kleinsten Dimension zusammen.

B. Verlauf der Peptisation.

Nachdem im vorigen Abschnitt kurz über die auffallendsten Eigenschaften bei der Peptisation berichtet wurde, soll in diesem Kapitel ihr Verlauf eingehender analysiert werden. Durch Heranziehung möglichst vieler Methoden soll versucht werden, zu einer Abklärung der kolloidchemischen Vorgänge zu gelangen.

1. Konzentrationsmessungen.

Die Peptisation wurde zu verschiedenen Zeiten durch Zentrifugieren unterbrochen. Tourenzahl und Zentrifugierdauer wurden dabei stets gleich gehalten (2000 Touren, 5 Minuten). Der noch nicht peptisierte Anteil wurde dadurch zum vollständigen Sedimentieren gebracht, und die Konzentration der erhaltenen kolloiden Lösung wurde kolorimetrisch mit Dimethylglyoxim und Brom nach Rollet (29) bestimmt.

Zunächst wurden die Verhältnisse unmittelbar nach der Fällung untersucht. Die Fällung wurde unter langsamem Rühren vorgenommen. Die nach der Beschreibung auf S. 192 hergestellte Suspension wurde zentrifugiert und alsdann eine trübe kolloide Lösung von geringer Konzentration erhalten. Diese wurde vom Niederschlag weggegossen und zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Der Bodenkörper wurde nun wieder mit Wasser versetzt, aufgerührt und wieder zentrifugiert. Diese Operation wurde so lange fortgesetzt, bis die über dem Bodenkörper stehende Flüssigkeit kein kolloides Nickelhydroxyd mehr enthielt. Fig. 4 (a) zeigt die Abhängigkeit der Solkonzentration in Gramm Nickelhydroxyd pro Liter von der Zahl der Auswaschungen für drei verschiedene Meßreihen. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Stets erfolgt Peptisation nach dem dritten Auswaschen, während nach dem vierten ein Sol maximaler Konzentration erhalten wird.

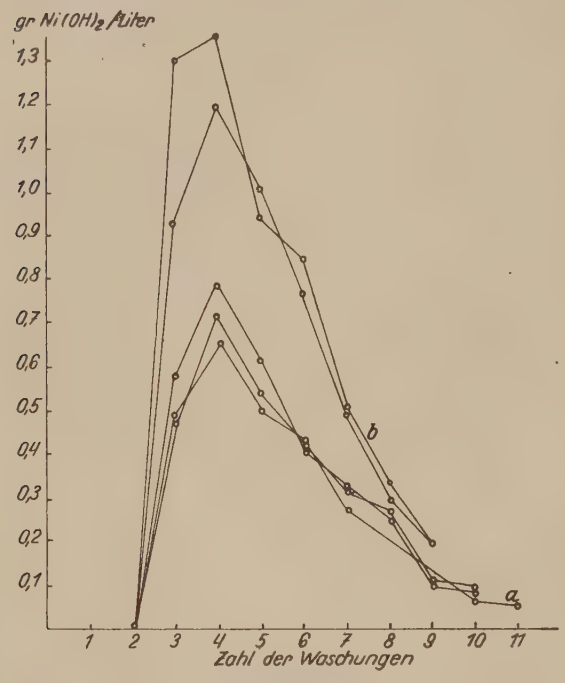


Fig. 4. Abhängigkeit der Solkonzentration von der Zahl der Auswaschungen.
a) Aus 0,5 n Lösungen.
b) Aus 2 n Lösungen.

Unter der Annahme, daß kein Elektrolyt durch den Bodenkörper absorbiert wird, läßt sich die noch vorhandene NaCl-Konzentration aus der Verdünnung abschätzen. Für die Sole aus 0,5 n Lösungen ergeben sich die in Tabelle I zusammengestellten Werte. Danach würde Peptisation erfolgen, wenn die NaCl-Konzentration auf $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ n herabgesunken ist.

Tabelle I. Elektrolytgehalt kolloider Lösungen.

Zahl der Auswaschungen	NaCl-Konzentration
3	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ n
4	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$ n
5	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$ n
6	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$ n

Die nach viermaligem Auswaschen erreichte NaCl-Konzentration ($1{,}7 \cdot 10^{-4}$ n) scheint für die Peptisation besonders günstig zu sein.

Der Bodenkörper, der nach 10—11maligem Auswaschen zurückblieb, wurde mit NaCl-Lösung und auch mit etwas Salzsäure behandelt und dann wieder ausgewaschen. Es gelang nicht, ihn zur Peptisation zu bringen. Offenbar sind hier die Teilchen schon zu stark miteinander verkittet.

Fig. 4 (b) zeigt die Verhältnisse, wenn an Stelle von 20 ccm 0,5 n Nickelchloridlösung 10 ccm 2 n Lösung, also die doppelte Menge verwendet wird. Der Verlauf ist derselbe, nur sind die erhaltenen Solkonzentrationen doppelt so groß.

Dieses Ergebnis bedeutet eine Bestätigung der Bodenkörperregel von Wo. Ostwald (30), wonach die Menge des kolloid in Lösung gehenden Stoffes von der Menge des Bodenkörpers abhängt.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit 0,1 n Nickelchloridlösung durchgeführt. Eine Peptisation konnte in diesem Fall überhaupt nicht beobachtet werden.

Die Menge des kolloid in Lösung gegangenen Hydroxyds nach 17, 41 und 65 Stunden ist aus Fig. 5 ersichtlich. Experimentell sind die dargestellten Werte so erhalten worden, daß für jede einzelne Bestimmung ein Sol nach der auf S. 192 beschriebenen Weise aus 0,5 n Lösungen angesetzt, nach der betreffenden Zeit zentrifugiert und die Konzentration der kolloiden Lösung bestimmt wurde. Außerdem sind hier die Verhältnisse unmittelbar nach der Fällung nochmals eingetragen. Das nach 41 Stunden erhaltene Sol besaß noch einen hohen Trübungsgrad, die Menge des Bodenkörpers war aber sehr gering. Nach 65 Stunden waren die Lösungen nahezu vollständig klar. Trägt man die Konzentration der Lösun-

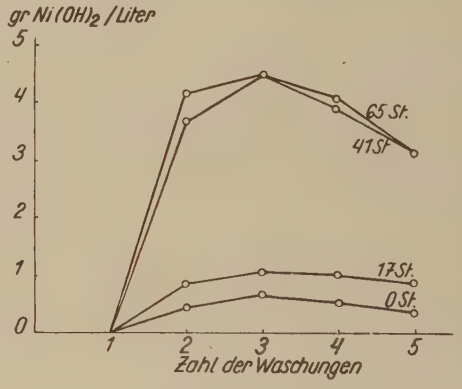


Fig. 5. Menge des nach 0, 17, 41 und 65 Stunden kolloid in Lösung gegangenen Hydroxyds in Abhängigkeit vom Grade des Auswaschens.

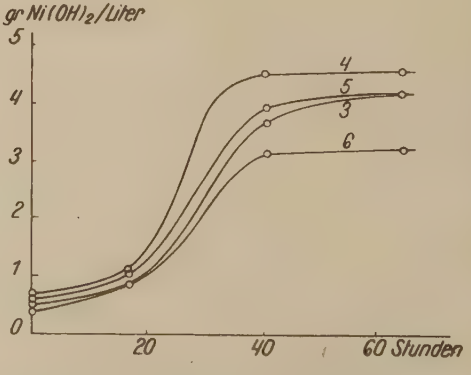


Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der Peptisation für verschieden oft ausgewaschene Bodenkörper (3-, 4-, 5- und 6mal.

gen in Abhängigkeit von der Zeit ab, so ergeben sich die in Fig. 6 dargestellten Kurvenscharen. Sie zeigen den Peptisationsverlauf der verschieden oft ausgewaschenen Bodenkörper. (Trotzdem nur wenige Punkte der Kurven experimentell bestimmt wurden, ist ein anderer Verlauf kaum denkbar.) Charakteristisch ist der S-förmige Verlauf der Kurven, der auf die Existenz einer Induktionsperiode hinweist.

Einen ganz ähnlichen Verlauf haben Wo. Ostwald und H. Schmid (31) bei der Peptisation von Aluminiumhydroxyd und A. v. Buzágh (32) bei derjenigen von Eisenhydroxyd und an anderen Systemen beobachtet. v. Buzágh konnte zeigen, daß der Peptisationsverlauf einer autokatalytischen Reaktion 1. Ordnung gleicht. Ferner konnte er nachweisen, daß in der Induktionsperiode eine Quellung stattfindet; diese äußerte sich bei der Untersuchung in einer starken Zunahme der Viskosität der Suspension. Um der Frage einer Quellung des Nickelhydroxyds nachzugehen, wurde die Peptisation ebenfalls viskosimetrisch verfolgt.

2. Viskosimetrische Messungen.

Zur Messung wurden der Suspension des ausgewaschenen Hydroxyds von Zeit zu Zeit, nach vorherigem Umschütteln, Proben entnommen und ins Viskosimeter eingefüllt.

Um gute Reproduzierbarkeit zu erhalten, mußte die Zeit zwischen Umschütteln und Beginn der Messung konstant gehalten werden. Es wurden zwei Meßreihen durchgeführt, wobei die Fällung des Hydroxyds bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten vorgenommen wurde.

Die Ergebnisse der ersten Meßreihe (geringe Rührgeschwindigkeit) sind in Fig. 7 (a) dargestellt.

Aus der zeitlichen Veränderung der Durchflußgeschwindigkeit sind deutlich vier verschiedene Phasen erkennbar, wobei die ersten zwei noch in die Induktionsperiode fallen.

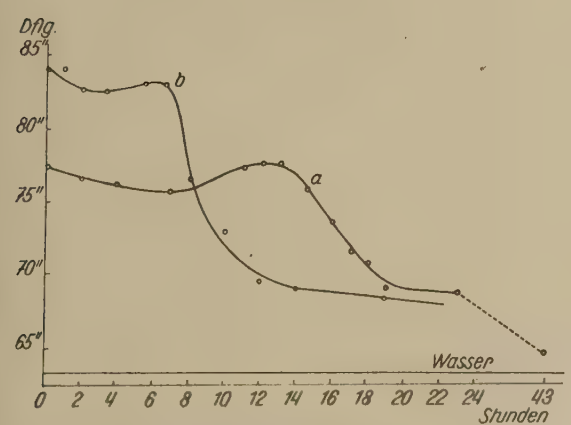


Fig. 7. Zeitliche Veränderung der Durchflußgeschwindigkeit während der Peptisation.
a) Geringe Rührgeschwindigkeit.
b) Hohe Rührgeschwindigkeit.

Der zunächst festzustellende Viskositätsabfall kann so gedeutet werden, daß die voluminösen Flocken etwas zusammenfallen, was vielleicht zum Teil durch Kristallisation von noch amorphem Material bedingt wird. Die Viskosität nimmt darauf beträchtlich zu, um dann stark abzufallen. Man hat hier also ein ähnliches Verhalten, wie es A. v. Buzágh (32) bei der Peptisation des Eisenhydroxydgels beobachtet hat.

Man muß also annehmen, daß auch bei der Peptisation des Nickelhydroxyds eine beträchtliche Quellung der Flocken erfolgt. Wahrscheinlich ist die Quellung auf die beginnende Aufladung der Teilchen zurückzuführen, die sich abstoßen, ohne aus dem Flockenverband zunächst heraustreten zu können. Werden die Kittstellen genügend locker, dann erfolgt der Zerfall der Flocken in die Sekundärteilchen, wobei die Viskosität stark abnimmt. In der letzten Phase nimmt die Viskosität langsam und kontinuierlich ab, die relativ noch großen Sekundärteilchen zerfallen weiter.

Wenn die Fällung des Hydroxyds bei hoher Rührgeschwindigkeit erfolgt, so weist der Peptisationsverlauf wohl ebenfalls die vier erwähnten Phasen auf, es treten aber starke Unterschiede hervor (Fig. 7b).

Zu Beginn ist die Viskosität bedeutend höher als im vorigen Fall, die Phase der Quellung ist weniger ausgeprägt, und die Peptisation ist in bedeutend kürzerer Zeit beendet.

Schon äußerlich unterscheiden sich die beiden zur Untersuchung gelangenden Suspensionen.

Unter starkem Rühren gefälltes Hydroxyd sieht grasgrün aus, während im anderen Fall die Farbe matter ist und einen Stich ins Bläuliche aufweist.

Unter dem Mikroskop sind deutliche Unterschiede in der Beschaffenheit der Flocken zu erkennen. Bei langsamem Rühren bilden sich Gelklumpen, während bei raschem Rühren die Flocken viel feiner und stärker miteinander verfilzt sind. Der lockere Aufbau hat eine höhere Viskosität zur Folge, bedingt aber auch die übrigen Abweichungen im Peptisationsverlauf. Es ist nicht schwer einzusehen, daß die Quellung sich in diesem Fall viskosimetrisch nicht so stark bemerkbar macht, wie bei dichter gebauten Flocken. Ferner erfolgt die Loslösung der Sekundärteilchen aus dem Verband leichter, da die Zahl der Kittstellen geringer ist und deren Festigkeit vielleicht auch kleiner. Die Peptisation setzt deshalb früher ein und ist in bedeutend kürzerer Zeit beendet.

3. Sedimentationsvolumen.

Mit Hilfe des Sedimentationsvolumens kann der Dispersitätsgrad eines Systems bzw. die Aggregationsart der Teilchen auf einfache Weise abgeschätzt werden. Erfahrungsgemäß nehmen hochdisperse sowie locker aggregierte Teilchen ein größeres Volumen ein.

Zur Bestimmung wurde ein Zentrifugenglas mit einer Suspension von ausgewaschenem Hydroxyd gefüllt. Nach dem Zentrifugieren (5 Min. bei 2000 Touren) wurde das Volumen und der Nickelhydroxydgehalt des Bodenkörpers bestimmt.

Trotz der geringen Genauigkeit der Methode konnte der Einfluß der Rührgeschwindigkeit beim Fällen des Hydroxyds deutlich festgestellt werden. Die Ergebnisse sind aus Tabelle II ersichtlich.

Tabelle II. Sedimentationsvolumen von Nickelhydroxydsuspensionen.

	Rührgeschwindigkeit beim Fällen	$Ni(OH)_2$ in g	Volumen in ccm	Sedimentationsvolumen ccm/g
1.	klein	0,0658	1,46	22
2.	groß	0,0687	1,80	26

Die Beobachtung, daß bei höherer Rührgeschwindigkeit kleinere Teilchen entstehen, wird also durch die Messungen des Sedimentationsvolumens bestätigt.

Berücksichtigt man noch die hohe Dichte und die Größe der wirkenden Zentrifugalkraft, so ergibt sich, daß das Nickelhydroxyd eine außerordentlich lockere Aggregation besitzen muß.

Beim Stehen verändern sich Volumen und Aussehen des ausgewaschenen Bodenkörpers. Das Volumen vergrößert sich in den nächsten zwei Tagen um etwa 15 Proz., wobei sich der Bodenkörper in ein durchscheinendes Gel verwandelt. Die Volumenzunahme wird wahrscheinlich durch die Quellung des Hydroxydes bedingt. Nach zwei Tagen ist keine weitere Veränderung festzustellen. Wird der Bodenkörper hingegen unter einer Elektrolytlösung stehen gelassen, dann findet eine Volumenabnahme statt, indem er im Verlauf von 10 Tagen um etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens zusammenschrumpft.

4. Röntgenographische Untersuchung.

Zur Herstellung der Röntgenaufnahmen wurde von Zeit zu Zeit ein Teil der Suspension mit etwas Natronlauge versetzt, um den kolloiden Anteil zu koagulieren, abgesaugt und getrocknet. Vor dem Ausfällen wurde Glukose hinzugefügt, um das Auftreten eines störenden Aggregationseffektes zu verhindern. Dieser äußert sich in folgender Weise:

Wird Nickelhydroxyd durch Zusatz von etwas Elektrolyt koaguliert und der Niederschlag in getrocknetem oder feuchtem Zustand röntgenographisch untersucht, so tritt etwas innerhalb 001 ein weiterer Reflex auf, der nicht zu indizieren und mit der Struktur von Nickelhydroxyd nicht vereinbar ist.

Diese Linie wird auch beobachtet, wenn Nickelsalzlösung mit einem geringen Überschuß von Natronlauge gefällt und einige Zeit unter der Mutterlauge gealtert wird.

Der Effekt tritt nicht auf, wenn das Sol vor oder nach der Elektrolytfällung mit Glukose versetzt, der Niederschlag scharf abgesaugt und getrocknet wird. Wenn das Hydroxyd jedoch vor dem Trocknen ausgewaschen, die Glukose also entfernt wird, so erhält man die ursprünglichen anomalen Verhältnisse. Ferner wird das Auftreten des anomalen Reflexes verhindert, wenn das Nickelhydroxyd einige Tage unter einem großen Überschuß starker Natronlauge stehen gelassen wird.

In beiden Fällen erhält man Diagramme, wie Fig. 8d und e (S. 197). Die Lage von 001 scheint etwas verschoben zu sein, es ist aber gut denkbar, daß stark laminardisperses Hydroxyd eine etwas größere Gitterkonstante besitzt. Die Halbwertsbreite der Basis stimmt gut nach der von v. Laue gegebenen Beziehung mit den Pyramidenreflexen überein, während man im anderen Fall eine bedeutend kleinere Halbwertsbreite findet und somit eine Arnfelt-Struktur annehmen muß.

Es handelt sich offenbar bei dieser Erscheinung um einen Aggregationseffekt. Durch Zugabe von Glukose wird die Aggregation verhindert, indem sich die Glukosemoleküle zwischen die Nickelhydroxydschichten hineinschieben. Nach dem Herauswaschen tritt wieder Aggregation ein.

Die Lage des besagten Reflexes ist nicht konstant. Es wurden Linien vermessen, die Gitterabständen von 6,3—5,0 entsprachen. Kleinere Gitterabstände konnten nicht ausgemessen werden, da eine Verschmelzung mit dem Basisreflex eintritt. Man erkennt aber an der größeren Verbreiterung der Basis, daß sie nicht einheitlich ist.

Die Lage des Reflexes wird durch Alterung des Nickelhydroxydes, ferner durch scharfes Trocknen (Behandeln im Hochvakuum oder Erhitzen des Hydroxydes) beeinflußt.

Das Auftreten dieses Reflexes konnte vorläufig nicht restlos gedeutet werden, doch hoffen wir, demnächst eine befriedigende Erklärung geben zu können.

Die Photometeraufnahmen der Röntgenfilme für verschiedene Stadien der Peptisation sind in Fig. 8a—e dargestellt. Zum Vergleich ist

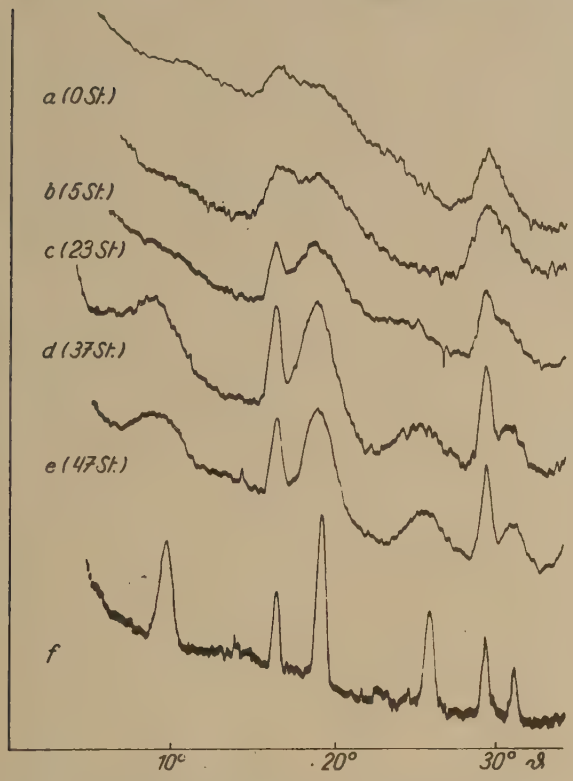


Fig. 8a bis e: Photometerkurven für 5 verschiedene Peptisationsstadien (Alter: 0; 5; 23; 37; 47 Stunden); f: Photometerkurve eines gut kristallisierten Hydroxyds.

in Fig. 8f noch die Aufnahme eines gut kristallisierten Hydroxyds zu sehen.

In Verbindung mit den röntgenographischen Untersuchungen wurden Bestimmungen der Viskosität durchgeführt. Die entsprechenden Werte für die Durchflußgeschwindigkeiten können aus Tabelle III entnommen werden.

Tabelle III. Änderung der Viskosität während der Peptisation.

Alter der Suspension in Stunden	Durchflußgeschwindigkeit
0	76,3
5	75,2
23	76,6
37	68,2
47	65,0

Die Werte in Tabelle III decken sich nicht mit denjenigen in Fig. 7a. Dies rührt daher, daß hier die Peptisation bei ca. 10°, dort aber bei 20° erfolgte.

Der Verlauf ist aber doch sehr ähnlich. Danach wird das Quellungsmaximum nach 23 Stunden erreicht. Röntgenographisch entspricht diesem Zustand die Photometerkurve c in Fig. 8. Nach 37 Stunden sind die Flocken vollständig in die Sekundärteilchen zerfallen (Fig. 8d), und nach 47 Stunden enthält das klare Sol weitgehend nur noch Primärteilchen (Fig. 8e).

Wie schon aus Untersuchungen von W. Feitknecht (3) hervorgeht, ist das frisch gefällte Hydroxyd sehr schlecht kristallisiert. Die sehr starke Verbreiterung des 101-Reflexes und der Basis, die sich nur undeutlich von der Untergrundschwärzung abhebt, ferner das Fehlen von 102 deuten auf eine sehr geringe Ausdehnung in der *c*-Richtung (Fig. 8a). Die Ausbildung in der *a*-Richtung ist besser, wie aus dem intensiven, aber ebenfalls verbreiterten Reflex 100 und 110 hervorgeht.

Das Fehlen von Reflexen höherer Ordnung weist auf Gitteraufrauhungen hin, kann aber zum Teil auch eine Folge der starken Linienverbreiterung sein.

Die beiden ersten Aufnahmen in Fig. 8 unterscheiden sich nicht wesentlich. Charakteristisch ist aber, daß die Basis beim frisch gefällten Hydroxyd etwas kräftiger hervortritt. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich aber, daß das Maximum etwas verschoben ist. Dies bedeutet, daß man es wahrscheinlich gar nicht mit dem 001-Reflex des Hydroxyds zu tun hat, sondern mit dem 006-Reflex des basischen Nickelchlorids Va (28). Man muß somit annehmen, daß nach der Umwandlung des basischen Salzes in Hydroxyd die Struktur des ersteren noch kurze Zeit erhalten bleibt.

Neben dieser Umkristallisation findet sehr wahrscheinlich unmittelbar nach der Fällung eine gewisse Ordnung des amorphen Materials statt. Röntgenographisch ist diese jedoch schwer nachzuweisen.

Nach 23 Stunden ist das Hydroxyd schon viel besser kristallisiert. Das Wachstum der Kriställchen erfolgt vorwiegend in der *a*-Richtung, aber auch die Dicke der Plättchen nimmt etwas zu, wie aus dem deutlichen Hervortreten der Basis und des 102-Reflexes zu schließen ist.

Wie aus den Photometerkurven d und e der Fig. 8 ersichtlich ist, geht das Wachstum der Kristallite weiter, bis die Lösung vollkommen klar aussieht. Von da an ändert sich die Teilchengröße nur noch sehr langsam. Der Grund liegt wohl darin, daß die räumliche Entfernung zwischen den aus dem Verband herausgelösten und sich infolge der Ladung abstoßenden Primärteilchen zu groß geworden ist.

Wie schon früher festgestellt wurde, ist die Peptisation bedeutend früher beendet, wenn das Fällen des Hydroxydes unter raschem Rühren erfolgt. Die Primärteilchen lösen sich früher aus den Sekundärteilchen heraus; ihr Wachstum wird also schon früher unterbrochen, und somit müßte man bei derartig hergestellten Solen eine kleinere

Teilchengröße erwarten. Dies ist tatsächlich der Fall. Man erhält Aufnahmen, die der Photometerkurve d in Fig. 8 sehr ähnlich sind, also bedeutend stärker verbreiterte Reflexe aufweisen.

Tabelle IV. Veränderung der Teilchendimensionen während der Peptisation.

Alter der Suspension (Stäbchendicke d)	Index	Halbwertsbreite B in mm	b in mm	β	Dimensionen in Å → c	→ a
0 ($d = 0{,}60$)	110	2,07				15
5 ($d = 0{,}60$)	110	2,07				15
23 ($d = 0{,}55$)	101	3,20			8	
	100	0,85	0,67	0,23		~250*
37	001	3,57			9	
	101	2,63			9 } 10	
($d = 0{,}55$)	102	3,60			11	
	110	0,75	0,60	0,20		~400*
47	001	2,70			15	
	101	1,95			13 } 14	
($d = 0{,}50$)	102	2,60			14	
	110	0,75	0,60	0,20		~400*

Die mit * bezeichneten Werte wurden nach Jones bestimmt. Über die Bedeutung von b und β siehe Seite 188.

Die in der Tabelle IV angegebenen Halbwertsbreiten wurden aus den Photometerkurven (Fig. 8) graphisch ermittelt. Bei den beiden ersten Aufnahmen konnte aus 110 die Ausdehnung in den a-Richtungen mit ziemlicher Sicherheit bestimmt werden. Hingegen mußte auf die Bestimmung der Blättchendicke infolge des ungewissen Verlaufes von 101 verzichtet werden. Aus der Berechnung der Teilchengröße nach 23 Stunden kann aber geschlossen werden, daß die Dicke kaum viel mehr als eine einzige Schicht beträgt. Andererseits ließ sich aus Fig. 8c der Verlauf von 100 und 110 nur mit großer Unsicherheit bestimmen, so daß die Dimension in der a-Richtung nur abgeschätzt werden konnte. Bei den übrigen Aufnahmen konnte die Berechnung ohne größere Schwierigkeiten durchgeführt werden.

Die Gitterdimensionen des Nickelhydroxyds betragen nach W. Lotmar und W. Feitknecht (33) $a = 3{,}117$ und $c = 4{,}595$. Wie W. Feitknecht (4) beobachtet hat, findet bei den stark laminardispersen Formen des Hydroxydes eine geringe Kontraktion des Gitters in der a-Richtung statt. Er stellte einen Abstand a von 3,07—3,09 fest, während er bei gröber dispersem Hydroxyd 3,117 beträgt. Diese Beobachtung konnte bestätigt werden. Beim Nickelhydroxyd, wie es in den klaren Solen auftritt, ist jedoch die Kontraktion kaum mehr feststellbar.

Vor einiger Zeit haben W. Feitknecht und A. Collet (28) die Oxydation des Nickelhydroxydes durch Luftsauerstoff festgestellt und sind zur Schlußfolgerung gelangt, daß das entstehende Hydroxyd des dreiwertigen Nickels im Gitter des zweiwertigen eingebaut bleibt. Nebenbei wurde in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, inwieweit eine Oxydation des Nickelhydroxydes durch molekularen Sauerstoff sich auf die Gitterdimensionen auswirkt. Es wurde gefunden, daß bei der geringen Menge des entstehenden dreiwertigen Nickels von etwa 1,5 Proz. eine Veränderung des Gitters nicht festzustellen ist und daß die Oxydation des Nickelhydroxydes somit für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung hat.

5. Strömungsdoppelbrechung.

Untersucht wurden die Sole, deren Peptisation nach 0, 17, 41 und 65 Stunden durch Zentrifugieren unterbrochen wurde. Um die für die Messungen zu starke Trübung herabzusetzen und zugleich den optischen Effekt zu verstärken, wurden die Sole im Verhältnis 2:1 mit Glyzerin verdünnt.

In Tabelle V ist der Betrag der Doppelbrechung $\Delta n = (n_\gamma - n_\alpha)$ bei einem Gradienten von 10000 für die verschiedenen Lösungen angegeben.

Tabelle V. Betrag der Doppelbrechung für verschiedene Phasen der Peptisation ($G = 10000$).

Peptisationsdauer in Stunden	$\Delta n = (n_\gamma - n_\alpha) \cdot 10^6$
0	—
17	sehr klein
41	0,28
65	1,00

Die zunächst kolloid in Lösung gehenden großen Sekundärteilchen besitzen also keine

Anisotropie. Die Strömungsdoppelbrechung tritt erst allmählich beim Fortschreiten der Peptisation auf und verstärkt sich in dem Maße wie die Sekundärteilchen zerfallen.

Auf die Wiedergabe der gemessenen Orientierungswinkel wurde verzichtet. Bei kleinen Gradienten konnten nämlich die Orientierungswinkel infolge des optischen Effektes nicht bestimmt werden. Bei größeren Gradienten erreichten sie jedoch schon weitgehend den Grenzwert. Immerhin konnte festgestellt werden, daß der Grenzwert der Orientierungswinkel mit zunehmender Peptisationszeit abnahm. Dies bedeutet aber, daß die Teilchen kleiner werden.

6. Ultramikroskopische Untersuchung.

Bei den vollständig peptisierten klaren Lösungen konnten keine Ultramikronen festgestellt werden. Es zeigte sich nur ein intensiver Tyndall-Kegel. Die Teilchen sind hier bereits zu klein.

Hingegen zeigten die trüben Sole, die unmittelbar nach dem Fällen und Auswaschen des Hydroxyds erhalten wurden (vgl. S. 193), zahlreiche orange gefärbte Ultramikronen.

Die Untersuchung beschränkte sich daher auf die Ermittlung der Größe dieser zuerst in Lösung gehenden, relativ großen Teilchen.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt. Das Auszählen der Ultramikronen erfolgte bei diesem Sol an drei aufeinanderfolgenden Tagen, wobei es in verschiedenen Konzentrationen, d. h. in 40-, 80- und 200facher Verdünnung untersucht wurde. Die Zahlen bedeuten Mittelwerte aus fünf Messungen, wovon jede ungefähr 150 Einzelregistrierungen umfaßt.

Tabelle VI. Ultramikroskopische Messungen an trüben Solen.

Tag	Konzentration in g/ccm	Teilchenzahl in $5{,}1 \cdot 10^{-10}$ ccm	Teilchenzahl in 1 ccm berechnet auf $c = 24{,}1 \cdot 10^{-6}$ g/ccm	
1.	$24{,}1 \cdot 10^{-6}$	1,11	$2{,}17 \cdot 10^9$	
	$12{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,66	$2{,}59 \cdot 10^9$	$2{,}50 \cdot 10^9$
	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,28	$2{,}74 \cdot 10^9$	
2.	$24{,}1 \cdot 10^{-6}$	1,13	$2{,}21 \cdot 10^9$	
	$12{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,52	$2{,}04 \cdot 10^9$	$2{,}30 \cdot 10^9$
	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,27	$2{,}64 \cdot 10^9$	
3.	$12{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,58	$2{,}27 \cdot 10^9$	$2{,}45 \cdot 10^9$
	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	0,27	$2{,}64 \cdot 10^9$	
			Mittel:	$2{,}42 \cdot 10^9$

Mit der Teilchenzahl von $2{,}42 \cdot 10^9$ pro ccm bei einer Konzentration von $24{,}1 \cdot 10^{-6}$ g/ccm, berechnet sich der Durchmesser des kugelig gedachten Teilchens unter Verwendung der röntgenographischen Dichte von 3,93 nach Gleichung [17] (S. 192) zu $d = 1{,}69 \cdot 10^{-5}$ cm.

Bei anderen, ähnlich hergestellten Solen ergaben sich wenig abweichende Teilchendimensionen.

Für das „Molekulargewicht" berechnet sich nach Gleichung [18] (S. 192) der Wert

$$M = 6{,}0 \cdot 10^9.$$

Es ist interessant, dieses „Molekulargewicht" mit demjenigen von Primärteilchen in klaren Solen zu vergleichen. Die Dimensionen der Primärteilchen wurden röntgenographisch (vgl. Tabelle IV, S. 198: Kristallgröße nach 47 Stunden) zu $a = 400$ Å, $c = 14$ Å bestimmt. Daraus ergibt sich das Volumen V der kreisförmig angenommene Scheibchen:

$$V = a^2 \cdot c \cdot \pi/4 = 1{,}7 \cdot 10^{-18} \text{ ccm}.$$

Dieser Wert entspricht dem später mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung bestimmten Werte. Unter Verwendung der röntgenographischen Dichte D von 3,93 bestimmt sich das mittlere „Molekulargewicht" der Primärteilchen

$$M' = V \cdot D/m_H = 1{,}1 \cdot 10^6.$$

Das „Molekulargewicht" der zuerst kolloid in Lösung gehenden Teilchen ist also 5—6000mal größer.

Damit ist erwiesen, daß es sich hierbei um sehr große und komplex gebaute Sekundärteilchen handelt.

Allerdings ist zu berücksichtigen, daß im Ultramikroskop nicht alle Teilchen erfaßt werden und daß das berechnete „Molekulargewicht" entsprechend zu hoch ist.

7. Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit.

Die trüben Sole, über deren Untersuchung im Ultramikroskop eben berichtet wurde, sedimentieren langsam. Dabei bildet sich zwischen Sol und Lösungsmittel eine scharfe Trennungsfläche aus, die allerdings mit der Zeit verschwommener wird. Die Meßresultate für Sole, die aus 0,5 n und 2 n Lösungen hergestellt wurden, sind in den Tabellen VII und VIII dargestellt. Die Num-

Tabelle VII. Sedimentation von Solen aus 0,5 n Lösungen.

Fallzeit in Tagen	Fallweg in mm						
	N 3	N 4	N 5	N 6	N 7	N 8	N 9
3	7,0	1,6	1,7	4,0	4,0	5,6	5,5
4	11,6	3,1	4,9	6,0	5,7	5,6	—
6	22,7	4,7	6,5	9,3	9,0	9,0	7,5
7	27,6	5,5	6,5	10,9	10,7	10,4	9,4
8	29,8	5,5	7,3	11,9	11,1	10,4	9,4
9	33,8	5,5	8,4	12,7	12,3	10,4	10,3
10	40,1	—	8,4	14,3	13,8	10,4	10,3
11	—	7,3	9,1	14,3	13,8	10,4	10,3
13	68,0	8,0	9,9	16,2	17,2	12,3	13,1
14	71,7	9,7	10,7	17,8	18,7	12,3	13,1
15	76,5	10,5	11,7	17,8	19,5	13,2	15,8
16	79,0	10,5	11,7	17,8	20,4	14,0	15,8

Tabelle VIII. Sedimentation von Solen aus 2 n Lösungen.

Fallzeit in Tagen	Fallweg in mm					
	N 3	N 4	N 5	N 6	N 8	N 9
1	10,0	4,2	5,8	10,8	10,8	7,5
2	17,5	6,7	10,0	13,2	14,2	8,4
4	38,4	10,0	13,2	16,7	17,5	16,7
5	48,4	10,8	14,2	18,4	19,2	18,4
6	56,8	11,6	16,7	19,2	20,9	20,1
7	63,5	11,6	16,7	20,0	21,7	21,7
8	76,8	12,5	16,7	21,7	22,5	23,4
11	84,3	14,2	18,4	23,4	25,9	28,4

mern geben an, wie oftmal bei der Herstellung des Sols der Bodenkörper ausgewaschen wurde.

Bei den Solen N 4—N 9 aus 2 n Lösungen ist nach 1—2 Tagen eine deutliche Verlangsamung der Sedimentation festzustellen. Gleichzeitig tritt eine gewisse Aufhellung ein. Ähnliches Verhalten zeigen auch die Sole aus 0,5 n Lösungen, obwohl die Sedimentation kontinuierlich erfolgt. Hingegen konnte im Ultramikroskop nach ein paar Tagen eine Zunahme der Teilchenzahl festgestellt werden. Wenn bei der Herstellung dieser kolloiden Lösungen ausgekochtes Wasser verwendet wird, so geht die Aufhellung weiter, bis sich die vollständig klaren Lösungen gebildet haben. Es ist also die im Wasser enthaltene Kohlensäure, die die weitere Desaggregation der Sekundärteilchen verhindert.

Beiden Meßreihen ist gemeinsam, daß das Sol N 3 viel rascher als die übrigen sedimentiert. Man muß dies als eine Folge des relativ noch hohen Elektrolytgehaltes ansehen, der selbst eine teilweise Desaggregation nicht aufkommen läßt, sondern eher eine Aggregation begünstigt.

Nach Stokes läßt sich aus der Sedimentationsgeschwindigkeit die Größe der Teilchen berechnen.

Es gilt:

$$d = 2\sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{v \cdot \eta_L}{(D - D') \cdot g}}. \qquad [19]$$

In der Gleichung bedeuten: d Durchmesser des kugelig angenommenen Teilchens; D Dichte des Teilchenmaterials; D' Dichte des Mediums (Wasser); η_L Viskosität des Mediums; v Sedimentationsgeschwindigkeit; g Gravitationskonstante.

Die berechneten Dimensionen der zu Beginn der Sedimentation vorliegenden Teilchen sind in der folgenden Tabelle IX angeführt.

Die Dimensionen stimmen also mit den ultramikroskopisch bestimmten der Größenordnung nach überein.

Tabelle IX. Teilchendimensionen aus der Sedimentationsgeschwindigkeit.

Fallweg in mm nach 24 Stunden	Sedimentationsgeschwindigkeit cm/Sek.	Durchmesser der Sekundärteilchen
	Sole aus 0,5 n Lösungen	
0,5—2,2	$0{,}58 \cdot 10^{-6}$—$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	$0{,}60 \cdot 10^{-5}$—$1{,}26 \cdot 10^{-5}$
	Sole aus 2 n Lösungen	
4,2—10,8	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$—$12{,}5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}90 \cdot 10^{-5}$—$2{,}80 \cdot 10^{-5}$

Die errechneten Teilchendimensionen gelten jedoch nur unter der Voraussetzung einer vollständig dichten Aggregation der Primärteilchen. Dasselbe gilt für die ultramikroskopische Bestimmung. In Wirklichkeit dürfte das Volumen der Sekundärteilchen größer sein, da anzunehmen ist, daß sie lockerer gebaut sind, d. h. beträchtliche Mengen Wasser einschließen.

Durch Kombination der ultramikroskopischen Messungen und derjenigen der Sedimentationsgeschwindigkeit lassen sich jedoch Aussagen über das wahre Volumen der Sekundärteilchen machen.

Zunächst läßt sich das Gewicht G des Sekundärteilchens aus den ultramikroskopischen Messungen bestimmen.

Es ist:

$$G = c/N, \qquad [20]$$

c Konzentration des Sols in g/ccm; N Zahl der Sekundärteilchen pro ccm.

Der Volumenanteil des Nickelhydroxydes im Sekundärteilchen ergibt sich aus G und der röntgenographischen Dichte D nach der Beziehung

$$V_{Ni(OH)_2} = G/D. \qquad [21]$$

Für die Dichte D' des Sekundärteilchens kann unter Berücksichtigung von Gleichung [21] gesetzt werden:

$$D' = \frac{G + V_{H_2O}}{G/D + V_{H_2O}}, \qquad [22]$$

wobei V_{H_2O} das Volumen des eingeschlossenen Wassers bedeutet.

Ferner gilt die Beziehung:

$$G/D + V_{H_2O} = 4\,R^3\,\pi/3, \qquad [23]$$

R ist der Radius des Sekundärteilchens.

Nach Stokes ist weiter:

$$R^2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{v \cdot \eta_L}{(D' - 1)\,g}. \qquad [19a]$$

Die Gleichungen [22], [23] und [19a] enthalten drei Unbekannte: R, D' und V_{H_2O}. Nach R aufgelöst ergibt sich:

$$R = \frac{g \cdot G \cdot (D - 1)}{6 \cdot \pi \cdot D \cdot v \cdot \eta_L}. \qquad [24]$$

Das Auszählen der Teilchen im Ultramikroskop erfolgte bei einem Sol, das aus 0,5 n Lösungen und nach viermaligem Auswaschen erhalten wurde. Diesem entspricht nach Tabelle VII ein Fallweg von 1,6 mm nach 76 Stunden.

Die Zahl der Teilchen ist nach Tabelle VI $2{,}42 \cdot 10^9$, das Gewicht eines Teilchens daher nach Gleichung [20] (Konzentration des Sols $c = 24{,}1 \cdot 10^{-6}$ g/ccm)

$$G = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\ \text{g}$$

Aus Gleichung [24] ergibt sich für den Radius des Sekundärteilchens

$$R = 6{,}68 \cdot 10^{-5}\ \text{cm},$$

und für das Volumen berechnet sich der Wert von $V = 1{,}25 \cdot 10^{-12}$ ccm. Ultramikroskopisch wurde unter der Annahme dichtester Packung des Hydroxyds ein Teilchenradius von $R = 0{,}85 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet. Daraus ergibt sich ein Volumen von $v = 2{,}57 \cdot 10^{-15}$ ccm. Folglich kommen im Sekundärteilchen auf einen Volumenteil Nickelhydroxyd rund 500 Volumenteile Wasser.

Zu diesem Resultat ist jedoch zu bemerken, daß es nicht vorbehaltlos gilt.

Obwohl die Messungen an ähnlich hergestellten Solen vorgenommen wurden, sind doch größere Abweichungen im Verhalten sehr wohl möglich. Ferner dürfte das Stokessche Gesetz bei dem untersuchten System nicht mehr im vollen Umfang gültig sein. Trotzdem steht fest, daß die in Lösung gehenden Sekundärteilchen einen ungewöhnlich lockeren Aufbau aufweisen.

8. Kataphorese.

Der Ladungssinn des Sols wurde im Überführungsapparat von Galecki bestimmt. Dieser besteht im wesentlichen aus einem U-Rohr, in welches das Sol eingefüllt und in den Schenkeln mit Wasser überschichtet wird. Nach Anlegen der Spannung konnte nach einiger Zeit eine Verschiebung der Grenzfläche zwischen Sol und Wasser in Richtung der Kathode festgestellt werden.

Das Sol erwies sich somit in Übereinstimmung mit den Befunden von Tower und Cooke als positiv geladen.

Tower und Cooke haben angenommen, daß die Ladung durch Adsorption von Alkaliionen bedingt wird.

Wahrscheinlicher aber ist, daß oberflächlich Hydroxylionen wegdissozieren und die Teilchen positiv geladen zurücklassen.

Zusammenfassung.

1. Nickelhydroxyd bildet Sole, die blättchenförmige Teilchen enthalten.

Diese kolloiden Lösungen wurden nach verschiedenen Methoden vor allem röntgenographisch, strömungsoptisch, viskosimetrisch und nephelometrisch untersucht.

Die verschiedenen angewandten Methoden werden im theoretischen Teil besprochen.

Die experimentellen Arbeiten erstrecken sich hauptsächlich auf die Untersuchung der Peptisation des Nickelhydroxydes, auf die Veränderungen der Sole und schließlich auf die Koagulation.

2. Die Peptisation des frisch ausgewaschenen

Hydroxyds wird zeitlich verfolgt. Es ergibt sich, daß der Verlauf einer autokatalytischen Reaktion gleicht.

In der Induktionsperiode finden Kristallisationsvorgänge statt, die darin bestehen, daß die Struktur des basischen Salzes verschwindet, amorphes Material geordnet und die Primärteilchen größer werden.

Diese Kristallisationsvorgänge sowie die einsetzende Aufladung der Teilchen bewirken eine Quellung des Nickelhydroxydes und schließlich einen Zerfall der Flocken. Die in Lösung gehenden großen Sekundärteilchen besitzen keine Anisotropie und zerfallen mit der Zeit in die stark laminardispersen Primärteilchen.

Die Peptisationsgeschwindigkeit hängt dabei stark von der Temperatur und von der Rührgeschwindigkeit beim Fällen ab. (II. Teil folgt.)

Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie und dem Vierjahresplaninstitut für Grenzflächenforschung an der Universität Halle/Wittenberg.

Ein Verfahren zur Bestimmung von absoluten „Besetzungszahlen" adsorbierter Moleküle aus Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen.

Von H. Harms (Straßburg). (Eingegangen am 22. Februar 1943)

I. Einleitung.

Die unmittelbaren Versuche zur quantitativen Bestimmung der Adsorption von Molekülen aus binären Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen mit dem Ziel der Angabe der pro Einheit der Grenzfläche adsorbierten Moleküle — „Besetzungszahl" — stoßen grundsätzlich auf zwei experimentelle Schwierigkeiten:

Erstens ist zur Ermittlung der Besetzungszahl die Kenntnis der wahren Größe der adsorbierenden Metalloberfläche erforderlich. Sie ist unter relativ einfachem experimentellen Aufwand für Metalle nur bei dem unter gewöhnlichen Bedingungen flüssigen Quecksilber möglich[1]).

Zweitens ist zur Bestimmung der Besetzungszahl aus unmittelbaren Adsorptionsversuchen an definierten Metalloberflächen infolge der verhältnismäßig kleinen zur Verfügung stehenden Oberflächen eine äußerst präzise Konzentrationsbestimmung der Flüssigkeitsgemische vor und nach der bevorzugten Adsorption des einen Mischungspartners erforderlich. Den besonderen Eigenschaften der zu untersuchenden Flüssigkeitsgemische müssen jeweils verschiedenartige und hinreichend genaue Methoden angepaßt werden.

Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, das bei einem Minimum an theoretischen Voraussetzungen die Kenntnis absoluter Besetzungszahlen vermittelt. Bei Kenntnis der Molekülgröße können dann quantitative Angaben über die Zahl der adsorbierten Schichten bzw. über die Besetzungsdichte adsorbierter monomolekularer Schichten gemacht werden. Es gelingt aus der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahlen die Adsorptionswärmen zu berechnen.

II. Das Verfahren.

1. Versuchsprinzip und Versuchsanordnung.

Das Prinzip der Messungen ist einfach. Eine große Anzahl kleinster Quecksilberkügelchen durchfällt in einem langen, senkrecht stehenden Glasrohr das zu untersuchende Flüssigkeitsgemisch, aus dem der eine Mischungspartner bevorzugt an der Quecksilberoberfläche adsorbiert wird. Die adsorbierten Moleküle werden von den fallenden Quecksilberkügelchen mitgenommen und sammeln sich zusammen mit dem Quecksilber, nachdem sie ein Luftpolster passiert haben, im unteren Teil (im Auffanggefäß) des Fallrohres. Dadurch tritt in dem Fallrohr eine Verarmung, im Auffanggefäß des Fallrohres eine entsprechende Anreicherung des einen (bevorzugt adsorbierten) Partners des Flüssigkeitsgemisches auf. Die Bestimmung der Konzentrationsänderung einerseits und die Bestimmung der Oberfläche der Quecksilberkügelchen andererseits ergeben dann die gesuchten wahren Besetzungszahlen.

Das zwischen dem eigentlichen Fallrohr und dem Auffanggefäß befindliche Luftpolster macht jeden Rücktransport (durch Strömung oder Diffusion) der im Auffanggefäß bei der Wiedervereinigung der Quecksilberkügelchen abgegebenen, vorher an den Hg-Kügelchen adsorbiert gewesenen, Moleküle unmöglich. Dadurch wird dieses Verfahren gegenüber anderen, bereits früher z. B. von W. C. M. Lewis[2]), von W. A. Patrick[3])

[1]) Bei den festen Metallen wird es vorerst zweckmäßiger sein, eine scheinbare Besetzungszahl der adsorbierten Moleküle anzugeben, die sich jeweils auf 1 qm (mit einem Maßstab) ausmeßbarer Metalloberfläche von möglichst gleichmäßiger Beschaffenheit bezieht. Die gleichmäßige Beschaffenheit der Metalloberfläche könnte dabei etwa nach dem Schmaltzschen Lichtschnittverfahren, durch die Bestimmung der Tragfläche nach Mechau oder durch andere Verfahren beurteilt werden.

[2]) W. C. M. Lewis, Z. physik. Chem. **73**, 129 (1910).

[3]) W. A. Patrick, Z. physik. Chem. **86**, 545 (1941).

und neuerdings von C. W. Gibby und C. Argument[4]) beschriebenen ähnlichen Verfahren, besonders ausgezeichnet und in der Folge davon in seinen Auswertungsmöglichkeiten wesentlich begünstigt.

Die Versuchsanordnung zeigt in ihren wesentlichen Teilen die Fig. 1. Mit Hilfe einer Gasbombe und eines Vorratsgefäßes (V) für Quecksilber wird unter Anwendung eines Druckes (p) von 4—6 Atmosphären ein kontinuierlicher Quecksilberstrahl durch die Kapillare (K) gepreßt[5]). Der Quecksilberstrahl zerfällt in einer Entfernung von etwa 1 cm von der Kapillarenspitze in einzelne Quecksilbertröpfchen, die je nach ihrer Größe (Kugelradius r) und der Viskosität (η) des im Fallrohr befindlichen Flüssigkeitsgemisches verschieden schnell durch das Rohr fallen. Die Verwendung einer einzigen kapillaren Öffnung zur Erzeugung des „Quecksilberregens" bietet gegenüber der Benutzung von Glasfiltern oder anderen porösen Materialien mit einer Unzahl von kapillaren Öffnungen, wie unter II., 2 gezeigt wird, den Vorteil einer einfacheren Übersicht über die Größenverteilung der Hg-Kügelchen und damit über die für die Adsorption wirksame Metalloberfläche. Durch das zwischen dem Fallrohr (R) und der Quecksilberoberfläche im Auffanggefäß (A) befindliche Luftpolster (L) wird verhindert — wie bereits erwähnt — daß die im Auffanggefäß abgegebenen, an den Hg-Kügelchen adsorbiert gewesenen Moleküle durch sonst nicht zu vermeidende turbulente Strömungen wieder in das Rohr (R) gelangen können. Die Flüssigkeitssäule in R

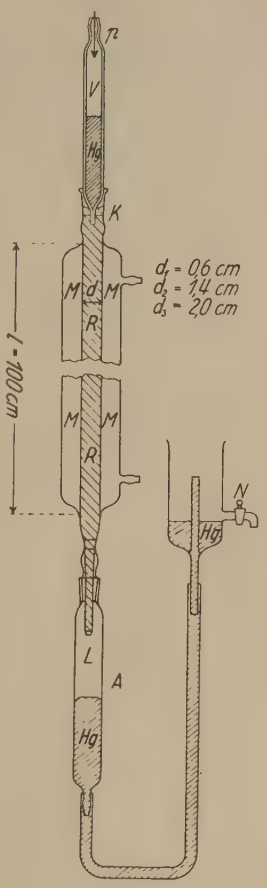


Fig. 1
Versuchsanordnung.

wird durch einen in A bestehenden Überdruck, der durch das mit Quecksilber gefüllte Niveaugefäß (N) geeignet reguliert werden kann, im Gleichgewicht gehalten. Das Fallrohr (R) wurde mit einem Kühlmantel (M) umgeben, der an einem Ultrathermostaten mit Kältespeicher nach Höppler angeschlossen war. Die Adsorptionsmessungen konnten so mit dem im Vorratsbehälter (V) vortemperierten Quecksilber in einem Temperaturbereich zwischen — 50° C und + 80° C durchgeführt werden[6]).

2. Die Bestimmung der bei der Adsorption wirksamen Metalloberfläche.

Zur Bestimmung der bei der Adsorption wirksamen Metalloberfläche ist bei der vorliegenden Versuchsanordnung die Zählung und Ausmessung der unter Druck aus der Kapillare (K) austretenden Hg-Kugeln erforderlich. Sie geschieht mikroskopisch. Es wird dabei wie folgt verfahren: In einem größeren Behälter mit dem zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisch befinden sich mehrere flache Kristallisierschalen mit eingefettetem Boden. In die dünnen, gut durchsichtigen Fettschichten sind mit einem feinen Metallstift feinmaschige Netze eingeritzt, deren Felder zur Erleichterung der nachfolgenden Abzählung schachbrettartig wie in untenstehendem Schema numeriert sind. Die unter Druck stehenden, mit Hg gefüllten Kapillaren werden dann etwa 5—6 cm oberhalb der Schälchen gleichmäßig vorbeigeführt, wodurch ein Teil der Felder des Netzes mit Hg-Kugeln belegt werden. Infolge der aufgebrachten Fettschichten können die Schälchen ohne Schwierigkeiten aus dem Behälter gehoben werden, ohne daß dabei die Gefahr einer teilweisen Wiedervereinigung der Hg-Kugeln auftritt. Das Flüssigkeitsniveau in den Kristallisierschalen kann daraufhin so gesenkt werden, daß eine mikroskopische Beobachtung und damit die Zählung der Hg-Kugeln möglich wird. Die Ausmessung der Hg-Kugeln geschieht mit Hilfe einer geeichten

	1	2	3	4	5
a					
b					
c					
d					
e					

[4]) C. W. Gibby und C. Argument, J. chem. Soc. London **1940** I, 596.

[5]) An Stelle eines komplizierten Vorratsgefäßes aus Stahl wurde nach anfänglichen Versuchen das in der Fig. 1 gezeichnete dickwandige Glasrohr mit angeschmolzener kurzer Kapillare verwandt. Dadurch wurde erreicht, daß die Kapillare wochenlang gleichmäßig arbeitete, d. h. unter gleichbleibendem Druck derselbe ruhige Quecksilberstrahl erzeugt wurde.

[6]) Bei Messungen unterhalb von —35° C wurde das Quecksilber in dem Vorratsbehälter mit einer Kältemischung auf —25° C vorgekühlt. Die kleinen Hg-Kügelchen wurden dann während ihres Falles in der oberen Hälfte des Fallrohres fest.

Okularskala (1 Skalenteil der Okularskala entsprach etwa 1 Teilstrich $\doteq {}^1/_{100}$ mm des Objektivmikrometers).

Die Tabelle I zeigt als Beispiel das Ergebnis eines Versuches, in dem 819 Kugeln mikroskopisch gezählt und ausgemessen wurden. Die erste Spalte der Tabelle gibt den Durchmesser der Hg-Kugeln in ${}^1/_{100}$ mm, die zweite Spalte die Zahl der nach diesen Größen geordneten jeweils in den verschiedenen Feldern gefundenen Hg-Kugeln an. In der letzten Spalte sind die Kugeln einheitlicher Größe über alle vorhandenen Felder summiert. Von den gezählten 819 Kugeln wurden (siehe Tabelle I) z. B. 119 gefunden, die einen Durchmesser von 0,078 mm hatten.

Tabelle I.

⌀ in ${}^1/_{100}$mm	11				10	9	8	7		Summe
	a	b	c	d–i	a–i	b–i	b–h	a–d	e–i	
0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2	0	1	0	0	0	0	0	0	1	2
1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
1,8	2	3	1	0	0	0	0	0	0	6
2,0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
2,2	1	3	0	0	0	0	0	0	0	4
2,75	1	1	1	1	1	0	0	0	1	6
3,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5,0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
5,8	0	0	0	0	2	2	4	0	0	8
6,0	4	5	4	23	13	24	22	5	4	104
6,2	5	2	7	15	23	31	18	4	20	125
6,5	11	3	4	8	9	10	15	4	12	76
6,8	2	1	0	3	6	11	12	2	16	53
7,0	3	3	1	0	5	6	7	1	4	30
7,2	0	2	0	1	7	7	9	0	6	32
7,5	1	0	0	8	7	9	8	2	3	38
7,8	6	4	1	31	18	17	21	3	18	119
8,0	0	0	1	4	3	12	8	4	6	38
8,2	1	0	0	2	5	3	5	3	3	22
8,5	0	3	3	5	5	6	5	0	6	33
8,8	1	2	1	3	2	11	11	1	11	43
9,0	0	1	0	2	3	2	5	0	2	15
9,2	2	2	0	1	1	3	3	0	1	13
9,5	0	0	1	0	2	2	1	0	0	6
9,8	1	0	0	2	3	4	2	0	7	19
10,0	2	0	0	1	2	3	1	0	1	10
10,2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
10,5	0	1	0	0	0	0	0	0	2	3
10,8	0	0	0	0	2	1	0	0	3	6
11,0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	3
	43	37	25	110	123	165	157	29	130	819

In der Fig. 2 sind die Ergebnisse des in der Tabelle I zusammengefaßten Zahlenmaterials graphisch aufgetragen. Die Kurve veranschaulicht die Häufigkeit der Quecksilberkugeln in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser und gibt somit ein unmittelbares Bild über ihre Größenverteilung. Charakteristisch ist das Auftreten verschiedener Maxima in gesetzmäßiger Folge. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen kommen Quecksilbertröpfchen mit einem Durchmesser $< {}^5/_{100}$ mm nur ganz selten vor. Sie können hier

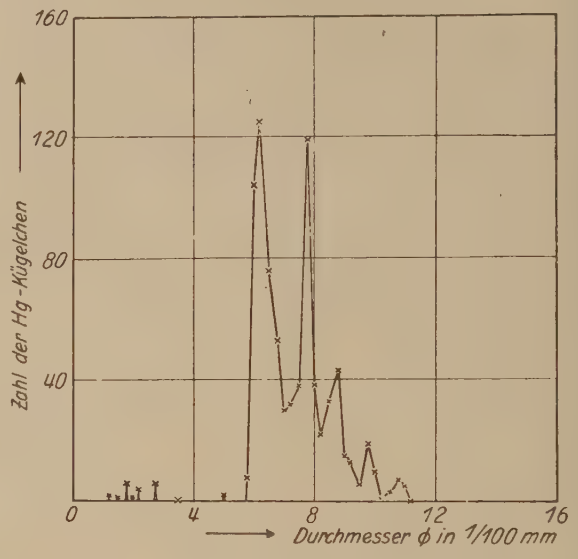


Fig. 2. Größenverteilung der Hg-Kügelchen.

bei der Berechnung der Oberfläche vernachlässigt werden[7]). Die Lage der Maxima wird, wie mehrere Versuche bewiesen, durch die Forderung bestimmt, daß die Radien der Kugeln im 2., 3. bzw. im $n$ten Maximum gegeben sind durch die Radien der Hg-Kugeln, die entstehen, wenn sich 2, 3 . . . bzw. n Kugeln von kleinstem Radius ($r_{Max.1}$) zu einer Quecksilberkugel vereinigen. Die Tabelle II gibt in Auswertung des oben angegebenen Versuches eine Gegenüberstellung der gemessenen Radien ($r_{exp.}$) am Maximum und der auf Grund der Annahme der Vereinigung von mehreren Kugeln berechneten Radien ($r_{ber.}$). Die Übereinstimmung liegt für alle Maxima innerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle II.

	Am 1. Max. mm	Am 2. Max. mm	Am 3. Max. mm	Am 4. Max. mm	Am 5. Max. mm
$r_{ber.}$	0,031	0,039	0,044	0,049	0,054
$r_{exp.}$	0,0310	0,0391	0,0451	0,0493	0,0530

Die Kenntnis der Größenverteilung der Hg-Kugeln gestattet unter Berücksichtigung der Quecksilberdichte die Berechnung der auf 1 g Quecksilber entfallenden, für die Adsorption wirksamen Quecksilberoberfläche. Zur Bestimmung der in einem Versuch vorhandenen gesamten Quecksilberoberfläche ist nach aufgenommener Größenverteilung der Hg-Kugeln nur noch die

[7]) Ob die wenigen Hg-Tröpfchen mit einem Durchmesser kleiner als ${}^5/_{100}$ mm von den größeren Hg-Kügelchen beim Aufprall auf die gefettete Glasplatte abgegeben werden oder ob der Quecksilberstrahl beim Zerfall in Tröpfchen diese bereits mit enthält, wurde nicht untersucht.

Angabe der durch die Kapillare austretenden Quecksilbermenge erforderlich[8]).

3. Die Bestimmung der Konzentrationsänderungen.

Zur Bestimmung der bei der Adsorption an definierten Metalloberflächen auftretenden geringen Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische sind trotz der hohen Ansprüche an die Meßgenauigkeit grundsätzlich mehrere Verfahren anwendbar. Ein für alle binäre Flüssigkeitsgemische in gleicher Weise vorteilhaftes Verfahren anzugeben, ist jedoch nicht möglich. Man wird vielmehr ein den besonderen Eigenarten des zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisches angepaßtes Verfahren wählen, wobei die mit der Konzentration am stärksten veränderlichen Eigenschaften des Flüssigkeitsgemisches zweckmäßig zur Grundlage des Meßverfahrens gewählt werden. Als besonders geeignet und in den weitaus meisten Fällen auch als anwendbar erwiesen sich zur Bestimmung der durch die Adsorption verursachten kleinen Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische erstens die Messung der Lichtabsorption, die bei gefärbten Substanzen mit dem Pulfrich-Stufenphotometer, bei ungefärbten Flüssigkeitsgemischen nach der Sektorenmethode am Quarzspektrographen ausgeführt werden können, zweitens interferometrische und drittens gravimetrische Messungen, letztere insbesondere für Lösungen eines festen Bestandteiles in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel. Neben diesen Methoden sind die Messung der Grenzflächenspannung der Flüssigkeitsgemische gegen Quecksilber[9]) und Präzisionsmessungen der Dichten[10]) in manchen Fällen vorteilhaft.

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Konzentrationsbestimmungen der Flüssigkeitsgemische mit dem Pulfrich-Stufenphotometer der Fa. Zeiss vorgenommen.

Als Lichtquelle des Stufenphotometers diente eine Quecksilberlampe. Durch Einschalten geeigneter Filter in den Strahlengang wurde mit annähernd monochromatischem Licht gearbeitet. Aus der Fig. 3 ist die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung an einem weiter unten behandelten Beispiel zu entnehmen; aufgetragen ist die für wässerige Naphtholgelblösungen gültige Eichkurve (Trommelteil als Funktion der Konzentration an Naphtholgelb in g/1000 ccm Wasser). Da die Ablesung im Mittel auf mehrere Zehntel eines Trommelteiles gelingt, ist die Konzentrationsbestimmung für im Sichtbaren absorbierende Flüssigkeiten sehr genau; der Fehler beträgt im vorliegenden Beispiel etwa 0,0002 g Naphtholgelb auf 1000 ccm Wasser[11]).

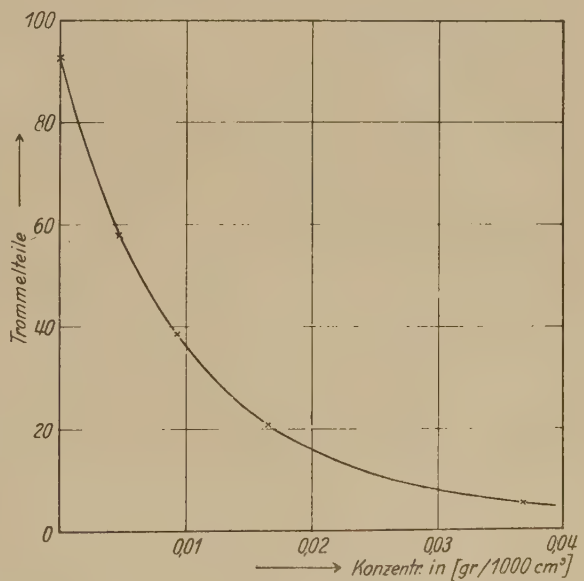


Fig. 3. Eichkurve für die photometrische Konzentrationsbestimmung von wässerigen Naphtholgelblösungen.

[8]) Da die Versuche zur Bestimmung der wirksamen Oberfläche des öfteren durchgeführt werden mußten (Abhängigkeit der Größe der Hg-Kugeln und damit ihrer Oberfläche von der Natur der Flüssigkeitsgemische) wurde die zeitraubende mikroskopische Zählung und Ausmessung der Hg-Kugeln nach Abschluß mehrerer mikroskopischer Zählungen durch mikrophotographische Aufnahmen und Projektion soweit vereinfacht, daß sie ohne Schwierigkeiten selbständig von Hilfskräften vorgenommen werden konnten. An der Entwicklung dieser Verfahren ist stud. chem. Schaefer im studentischen Einsatzdienst beteiligt gewesen.

Bei Benutzung der verschiedensten Kapillaren zeigte sich für die Größenverteilung der Hg-Kügelchen immer wieder das in der Fig. 2 dargestellte charakteristische Bild. Die Maxima traten in gesetzmäßiger Folge, die durch die Vereinigung von mehreren Hg-Kügelchen gegeben war, auf. Jedoch trat mitunter das erste Maxima weiter hervor, während die zweiten, dritten und weiteren Maxima entsprechend zurücktraten. Die durch Druck aus den Kapillaren erzeugten Quecksilberkügelchen waren also vielfach bezüglich ihrer Größe homogener als in dem in Fig. 2 wiedergegebenem Beispiel. Insbesondere bei Verwendung der Kapillare II ($r = 0{,}00199$ cm) konnte zur Berechnung der Zahl der Hg-Kügelchen, ihrer Oberfläche und ihres Volumens mit dem Radius der Hg-Kügelchen gerechnet werden, der am ersten Maximum gefunden wurde, ohne daß die dadurch verursachten Fehler einige Prozente überschritten.

[9]) Siehe W. C. M. Lewis, Z. physik. Chem. 73, 129 (1910); H. Dunken; Z. physik. Chem., Abt. B 47, 195 (1940).

[10]) Siehe H. Harms, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 82 (1940).

[11]) Für farblose Flüssigkeitsgemische ist die Methode mit etwa der gleichen Genauigkeit ausführbar, wenn einer der beiden Mischungspartner im Ultravioletten absorbiert. Messungen sind mit einer im Institut bewährten Apparatur [siehe K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie, Teil 1 (Braunschweig 1937), S. 58], mit der seit vielen Jahren die Reinheit der Stoffe (z. B. der Benzolgehalt in Zyklohexan) kontrolliert wird, vorgesehen.

Die photometrischen, interferometrischen und gravimetrischen Konzentrationsbestimmungen lassen sich mit nur geringen Flüssigkeitsmengen (5—10 ccm) durchführen. Diese geringe Substanzerfordernis verbunden mit der hohen Meßgenauigkeit bestimmt die besondere Eignung dieser Verfahren für die Bestimmung der kleinen Konzentrationsänderungen, die in Lösungen oder Flüssigkeitsgemischen bei der bevorzugten Adsorption eines Partners an einer definierten metallischen Oberfläche (Quecksilber) oder bei der Adsorption an einer glatten, bearbeiteten Oberfläche (z. B. einer Folie) auftreten.

III. Die Prüfung des Verfahrens.

1. Die ersten Versuchsergebnisse.

Im folgenden werden die ersten Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die vor allen Dingen der Prüfung des Verfahrens galten und die darüber hinaus Aufschluß über die Leistungsfähigkeit des Verfahrens geben sollten. Für diese den Versuchen unterlegte Aufgabe war es zweckmäßig, zunächst die Adsorption einer im Sichtbaren gefärbten Substanz genauer zu untersuchen, da so die mit der Adsorption verbundenen Konzentrationsänderungen mit bloßem Auge verfolgt werden konnten. Wir wählten für unsere Versuche wässerige und alkoholische Naphtholgelblösungen. Die Konzentration der im Auffanggefäß erhaltenen Lösungen wurde zunächst stets mit Hilfe eingewogener Vergleichslösungen geschätzt und dann erst quantitativ photometrisch und mitunter auch interferometrisch[12]) bestimmt. Fehler oder Irrtümer in den Konzentrationsbestimmungen wurden dadurch beliebig unwahrscheinlich.

Die ersten Versuche wurden mit einem verhältnismäßig engen Fallrohr mit kleinem Inhalt (Durchmesser des Fallrohres: 0,6 cm, Inhalt des Fallrohres: 30 ccm) durchgeführt, weil so die durch Adsorption bedingten Konzentrationsänderungen in (R) am größten ausfallen mußten. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Konzentration der Lösungen zu Beginn der Versuche stets 0,0166 bis 0,0167 g Naphtholgelb auf 1000 ccm Wasser oder Methanol. Die Versuche wurden zunächst immer mit ein und derselben Kapillare mit einem Durchmesser von 0,00398 cm durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde, was unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Druck 4 Atm.) einer durchgeflossenen Quecksilbermenge von 120—180 g entsprach. Nach einer Versuchsdauer von 10 Minuten traten bereits gut sichtbare Farbänderungen in (R) auf. Nach Beendigung der Versuche waren die Lösungen im Fallrohr fast farblos, die im Auffanggefäß intensiv gelb gefärbt. Die Anreicherung des Naphtholgelbs im Auffanggefäß (A) und die Verarmung des Naphtholgelbs im Fallrohr (R) wurden gemessen. Innerhalb der Fehlergrenzen war die aus der Zahl der Kubikzentimeter und den Konzentrationsbestimmungen gewonnene Grammzahl der Verarmung im Fallrohr (R) und der Anreicherung des Naphtholgelbs im Auffanggefäß (A) gleich. Die Versuche waren reproduzierbar und ergaben rechnerisch, wenn mit annähernd gleichen Quecksilbermengen gearbeitet wurde, die gleichen Besetzungszahlen. Der Vorteil dieser Versuche bestand darin, daß die Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische in (R) und in (A) bestimmt werden konnten, was eine gute Kontrolle für die Meßgenauigkeit ergab. Sie hatten aber den Nachteil, daß die Adsorption des Naphtholgelbs bei veränderlicher Konzentration der Ausgangssubstanz untersucht wurde.

Zur Bestimmung von Besetzungszahlen bei konstant gehaltener Konzentration der Ausgangssubstanz wurden in weiteren Versuchen Fallrohre mit größerem Querschnitt (Durchmesser 1,4 cm bzw. 2,0 cm und gleicher Länge $\sim$ 100 cm) benutzt. Der Inhalt der Fallrohre beträgt 150 ccm bzw. 350 ccm. Die durch bevorzugte Adsorption des einen Partners an den Hg-Kügelchen bedingten Konzentrationsänderungen der im Fallrohr befindlichen Flüssigkeiten sind jetzt so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden können. Gemessen wird nun nur noch die Konzentration der im Auffanggefäß befindlichen, von den Hg-Kügelchen mitgenommenen Flüssigkeit[13]). Zur Erläuterung der Versuchsbedingungen im einzelnen seien die Daten eines Versuches bei Zimmertemperatur angegeben:

Kapillare II (Radius 0,00199 cm); s. Fußnote 8).
Radius der Hg-Kügelchen am ersten Maximum: 0,00429.
Oberfläche der Hg-Kügelchen: 0,000231 cm².
Volumen der Hg-Kügelchen: 0,000000331 cm³.

[12]) Die interferometrischen Messungen sind gegenüber den Absorptionsmessungen schwieriger. Geringe Änderungen in den Eigenschaften der Lösungsmittel (Spuren von Verunreinigungen), sowie Temperaturschwankungen machen sich hier störend bemerkbar. Mitunter bereitet die Wahl des Nullstreifens Schwierigkeiten, weil zwei Streifen ähnlich aussehen (infolge der Wanderung des farblosen Streifens). Eine Abzählung wandernder Interferenzstreifen unter Verwendung monochromatischen Lichtes ist nicht möglich, da die Konzentrationsänderungen im Auffanggefäß nicht kontinuierlich zu leiten sind. Untersuchungen, wie man unter den gegebenen Versuchsbedingungen doch zu einer eindeutigen Zuordnung kommen kann (z. B. durch Verdünnen der Lösungen), sind im Gange.

[13]) Im Fallrohr von 150 ccm Inhalt konnten die geringen Konzentrationsänderungen in (R) noch gut photometrisch nachgewiesen werden, sie wurden gelegentlich noch zur Kontrolle der Meßgenauigkeit bestimmt.

Ausgangskonzentration der Lösung: 0,0167 g Naphtholgelb auf 1000 ccm Wasser.
Gesamte Flüssigkeitsmenge: 146,3 ccm.
Durchgeflossene Quecksilbermenge: 118,481 g.
Konzentration der im Auffanggefäß erhaltenen Flüssigkeit: 0,0647 g Naphtholgelb auf 1000 ccm Wasser.
Flüssigkeitsmenge im Auffanggefäß nach Beendigung des Versuches: 5,8 ccm.
Daraus berechnen sich folgende Zahlen:
Zahl der Hg-Kügelchen: 26455000.
Gesamtoberfläche der Hg-Kügelchen: 6116 qcm = 0,6116 qm, pro Hg-Kugel mitgenommene Flüssigkeitsmenge: $0{,}219 \cdot 10^{-6}$ ccm[14]), pro Quadratmeter adsorbierte Naphtholgelbmenge: 0,00045 g.

Die bei höheren und tieferen Temperaturen zu wiederholten Malen ausgeführten Versuche ergaben die in der Tabelle III angegebenen Adsorptionsmengen, die auf eine durchgeflossene Quecksilbermenge von 120 g bezogen sind. Die Fehlergrenze ist bei allen Versuchen kleiner als $\pm$ 0,00001 g.

Tabelle III. Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Naphtholgelb aus Lösungen der Konzentration 0,0167 (g/1000 ccm Lösungsmittel) an Quecksilber[15]).

Temperatur	Adsorbierte Menge in g pro 120 g Hg		Lösungsmittel
— 45°	0,00030	± 0,00001	Methanol
+ 24°	0,00027	± 0,00001	Wasser
+ 50°	0,00024	± 0,00001	Wasser
+ 83°	0,00019	± 0,00001	Wasser

2. Der Einfluß der Grenzfläche Lösung—Luft.

Bei dem Abtropfen der Hg-Kügelchen aus dem Fallrohr ist außer der Grenzfläche Quecksilber—Lösung noch die Grenzfläche Lösung—Luft wirksam (siehe hierzu die Fig. 4, die den hängenden Tropfen am unteren Ende des Fallrohres kurz vor dem Abreißen zeigt). Ist der gelöste Stoff oberflächenaktiv, so könnte eine vergrößerte Adsorption an der Grenzfläche Quecksilber—Lösung durch die Anreicherung des aktiven Stoffes in der Grenzfläche Lösung—Luft vorgetäuscht werden. Abschätzungen über die Größe der hier eingehenden wirksamen Grenzflächen sowie unmittelbare Untersuchungen des Einflusses der Grenzschicht Lösung—Luft auf die Versuchsergebnisse sind daher erforderlich.

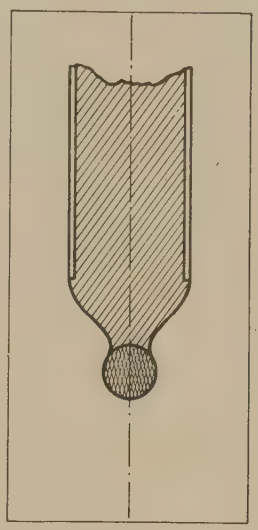


Fig. 4. Hängender Tropfen.

Das Verhältnis der Grenzfläche Lösung–Luft zu der Grenzfläche Quecksilber—Lösung im laufenden Versuch kann aus den Versuchsdaten entnommen werden. Da durchschnittlich pro Sekunde ein (in Fig. 4 gezeichneter) Tropfen fällt, die Zahl der auf einen Tropfen kommenden Quecksilberkugeln und die Größe der abreißenden Tropfen näherungsweise bekannt sind, sind alle zur Berechnung dieses Verhältnisses notwendigen Zahlen gegeben. Die Grenzfläche Flüssigkeit–Luft ergibt sich nach solchen Überschlagsrechnungen als 10mal kleiner als die Grenzfläche Quecksilber—Lösung.

Quantitativ wurde der Einfluß der Grenzfläche Flüssigkeit—Luft durch folgende Versuche erfaßt.

1. Es wurde die Adsorption an Glaskugeln mit und ohne Grenzfläche Flüssigkeit—Luft bestimmt. Für die Beschaffung fast gleich großer Glaskugeln, wie die von uns benutzten Hg-Kugeln (Radius der Glaskugeln 0,00486 cm), haben wir der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft zu danken. Es wurden nun bei vorgegebener Glasmenge mit dem kleinen Apparat (Durchmesser 0,6 cm, Inhalt 30 ccm) die Konzentrationsänderungen einmal bestimmt, indem der Versuch wie in der bisherigen Weise durchgeführt wurde, also mit Grenzfläche Flüssigkeit—Luft, ein anderes Mal, indem der Versuch ohne Grenzfläche Flüssigkeit—Luft durchgeführt wurde, was einfach dadurch erreicht werden konnte, daß das Auffanggefäß voll mit Flüssigkeit gefüllt wurde. Die Konzentrationsbestimmungen im Fallrohr ergaben im Versuch

mit Grenzfläche Flüssigkeit—Luft einen Wert von 0,0194 g Naphtholgelb auf 1000 ccm Wasser;

ohne Grenzfläche Flüssigkeit—Luft einen Wert von 0,0192 g Naphtholgelb auf 1000 ccm Wasser.

Die beiden Werte fallen innerhalb der Fehlergrenze zusammen. Die Erhöhung der Konzentration der Lösung im Fallrohr von 0,0166 auf 0,0192

[14]) Das entspricht ungefähr $7 \cdot 10^{15}$ Moleküle H_2O pro Quecksilberkugel. Wird die Flächenbeanspruchung des H_2O-Moleküls zu 2 Å^2 angesetzt, so bedeutet das eine Mitnahme von 5000 Molekülschichten Wasser pro Quecksilberkugel.

[15]) Auf Versuchsergebnisse an Glaskugeln wird weiter unten hingewiesen.

zeigt, daß die Adsorptionsverhältnisse an Glas umgekehrt wie am Quecksilber liegen. An Glas wird bevorzugt Wasser adsorbiert.

2. Es wurden Adsorptionsversuche bei —45°C mit festen Quecksilberkügelchen durchgeführt. Einmal wieder mit Grenzfläche Flüssigkeit—Luft, das andere Mal ohne Grenzfläche Flüssigkeit—Luft. Das Hg wurde bei den Versuchen im Bereich tiefer Temperaturen (s. Fußnote 6) in der Kapillare auf — 25° C vorgekühlt und erstarrte dann während des Falles in dem Fallrohr. Die adsorbierte Menge Naphtholgelb wurde nach dem Schmelzen des Hg durch Konzentrationsbestimmung der im Auffanggefäß befindlichen Flüssigkeit ermittelt. Die Versuche ergaben als adsorbierte Menge pro 120 g durchgeflossene Quecksilbermenge

mit Grenzfläche Flüssigkeit—Luft: 0,00029 g Naphtholgelb/1000 ccm,

ohne Grenzfläche Flüssigkeit—Luft: 0,00030 g Naphtholgelb/1000 ccm.

Nach diesen Versuchen kann mit Sicherheit behauptet werden, daß der Einfluß der Grenzfläche Flüssigkeit—Luft auf die in Tabelle I angegebenen Versuchsergebnisse innerhalb der Fehlergrenze liegt.

3. Der Einfluß variierter Versuchsbedingungen.

In besonderen Versuchen wurde der Einfluß weitgehend variierter Versuchsbedingungen auf die Meßergebnisse festgestellt. Ziel dieser Untersuchungen war, eine unter Umständen vorhandene Abhängigkeit der Versuchsergebnisse von den äußeren Versuchsbedingungen quantitativ zu erfassen, bzw. die für die Bestimmung von absoluten Besetzungszahlen einzuhaltenden Versuchsbedingungen genauer anzugeben. Die Versuche wurden deshalb in zweierlei Richtung besonders erweitert.

In der ersten Versuchsreihe wurden die unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche (Verwendung ein und derselben Kapillare, Verwendung gleicher Quecksilbermengen und gleich konzentrierter wässeriger Lösungen von Naphtholgelb) derart vorgenommen, daß die mit den Quecksilbertröpfchen mitgerissenen Flüssigkeitsmengen (durch verschieden schnelles Herabdrehen des Niveaugefäßes) stark variierten. Es zeigte sich mit zunehmender mitgerissener Flüssigkeitsmenge eine leicht ansteigende Tendenz der Besetzungszahlen, die aber über den ganzen meßtechnisch noch gut zugänglichen Bereich von 6—15 ccm mitgerissenem Flüssigkeitsvolumen bewirkt, daß die Besetzungszahlen nur wenig die Fehlergrenze der Messungen überschreiten. Als Ergebnis folgt, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen zweckmäßig mit einem Flüssigkeitsvolumen von 12 bis 15 ccm gearbeitet wird.

In der zweiten Versuchsreihe wurden unter sonst gleichen Bedingungen die Radien der Kapillaren und damit die Größe der Quecksilberkügelchen geändert. Es zeigte sich, daß bei Verwendung zu kleiner Quecksilberkügelchen ($r < 0{,}004$ cm) zu kleine Besetzungszahlen erhalten wurden. Der Grund hierfür ist in der unverhältnismäßig großen Zahl der kleinen Hg-Kügelchen pro Volumeneinheit im Fallrohr zu sehen und der dadurch begünstigten Möglichkeit der Vereinigung der Hg-Kügelchen während des Falles. Dadurch tritt eine Verkleinerung der für die Adsorption wirksamen Oberfläche ein, die experimentell (etwa durch photographische Aufnahmen und Durchführung der Kugelstatistik über die ganze Rohrlänge) noch nicht erfaßt wurde. Wie eine Überschlagsrechnung unter der Annahme, daß sich sämtliche Quecksilberkugeln im Zweierstoß treffen und sich dabei vereinigen, ergab, ist damit eine Oberflächenverkleinerung von etwa 20 Proz. verbunden. Oberhalb einer bestimmten Größe der Hg-Kügelchen ($r \geq 0{,}004$ cm) waren die Besetzungszahlen innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von der Größe der verwandten Hg-Kügelchen. Als Ergebnis folgt, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen mit Quecksilberkügelchen gearbeitet werden muß, deren Radius größer als 0,004 cm ist.

IV. Auswertung der Versuchsergebnisse.

1. Besetzungszahlen.

Auf Grund der bisherigen Versuche ist es jetzt mit der unter III, 3 genannten Unsicherheit erlaubt, absolute Besetzungszahlen anzugeben, wobei insbesondere bei tiefen und mittleren Temperaturen die Fehler nur gering sein können, weil die Vereinigung der mit einer Adsorptionsschicht versehenen Hg-Kügelchen nur schwer stattfindet[16]). In der Tabelle IV sind für Naphtholgelblösungen der Konzentration 0,0167 g auf 1000 ccm Lösungsmittel die Besetzungszahlen an Hg in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

Unter der Annahme, daß die mittlere Flächenbeanspruchung eines Naphtholgelbmoleküls 130 Å² beträgt, was einer bevorzugten Parallelorientierung der Naphtholebenen zur Hg-Oberfläche entsprechen würde, können auf 1 qm $77 \cdot 10^{16}$ Moleküle untergebracht werden. Da bei einer Temperatur von — 45° C $70{,}1 \cdot 10^{16}$ Moleküle adsorbiert sind, ist die fast lückenlose Be-

[16]) Bei tiefen Temperaturen (Methanol als Lösungsmittel) ist die restlose Wiedervereinigung des Hg oft nur schwer möglich. Sie kann aber durch wiederholtes Auswaschen des Farbstoffes mit reinem Lösungsmittel erreicht werden.

setzung in monomolekularer Schicht in der gegebenen Weise wahrscheinlich.

Tabelle IV. Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahlen von Naphtholgelb aus Lösungen der Konzentration 0,0167 (g/1000 ccm Lösungsmittel) an Hg.

Temp.	Adsorb. Menge in g pro qm	Zahl der adsorb. N-Moleküle pro qm = Besetzungszahlen*)	Lösungsmittel
—45°	0,00048	$70{,}1 \cdot 10^{16}$	Methanol
+24°	0,00044	$64{,}3 \cdot 10^{16}$	Wasser
+50°	0,00039	$57{,}0 \cdot 10^{16}$	Wasser
+83°	0,00031	$45{,}3 \cdot 10^{16}$	Wasser

*) Genau genommen werden die Besetzungszahlen erst aus der Zahl der adsorbierten Moleküle pro Quadratmeter erhalten, wenn soviel Moleküle hinzugezählt werden, wie es der Besetzungsdichte der Naphtholgelbmoleküle an den Hg-Kugeln in der Ausgangskonzentration entspricht, wenn keine bevorzugte Adsorption stattfände. Da bei der Konzentration von 0,0166 g Naphtholgelb auf 1000 ccm Lösungsmittel die Besetzungsdichte der Naphtholgelbmoleküle $1 \cdot 10^{15}$ Moleküle pro Quadratmeter beträgt, unterscheiden sich in unserem Falle die Zahlen der adsorbierten Moleküle pro Quadratmeter und die Besetzungszahlen so wenig, daß sie innerhalb der Meßfehler liegen.

2. Berechnung von Adsorptionswärmen.

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Zahl der adsorbierten Moleküle pro Quadratmeter ermöglicht die Berechnung der Adsorptionswärme[17]. Wird die Adsorption eines Moleküls an den Adsorber als eine bimolekular-monomolekulare Reaktion mit einem beweglichen makroskopischen Partner aufgefaßt, so gilt:

$$n_a = n_\infty \frac{n_i}{n_i + K}, \qquad (1)$$

wenn n_a die bei einer bestimmten Konzentration (n_i) adsorbierte Menge des gelösten Stoffes in Mol/Quadratzentimeter, n_∞ die maximale Besetzungszahl des Adsorbens in Mol/Quadratzentimeter und n_i die Konzentration des gelösten Stoffes in Mol/Kubikzentimeter im Innern der Flüssigkeit bedeuten. K ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion. Für die Adsorption des Naphtholgelbs an Quecksilber wurden für die verschiedenen Temperaturen die Gleichgewichtskonstanten K nach (1) berechnet, wobei für die maximale Besetzungszahl der oben angegebene Wert von $77 \cdot 10^{16}$ angenommen wurde. Die Fig. 5 veranschaulicht das Ergebnis der Rechnung. Als Ordinate ist der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K, als Abszisse die reziproke absolute

[17]) Siehe hierzu H. Dunken, Z. physik. Chem., Abt. A. 187, 105 (1940).

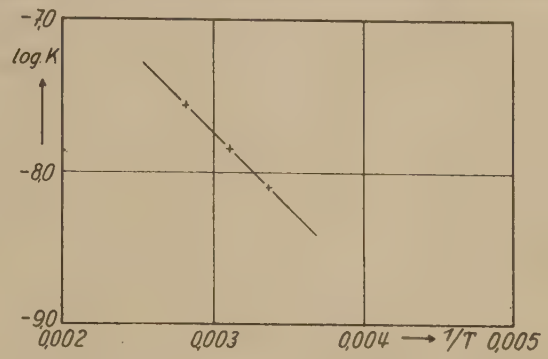


Fig. 5. Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K als Funktion von $1/T$.

Temperatur aufgetragen. Die Anwendung der Gleichung für die Reaktionsisochore

$$Q = 4{,}573 \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1} \text{ cal/Mol}^{18}) \qquad (2)$$

ergibt folgende in der Tabelle V zusammengefaßte Adsorptionswärmen.

Tabelle V. Adsorptionswärme von Naphtholgelb aus wässerigen Lösungen an Quecksilber.

Temperaturbereich	Adsorptionswärmen in cal/Mol
24—50°	4200
50—83°	4800

V. Anwendungen und Schlußbetrachtungen.

Nachdem die Versuche an einem Beispiel gezeigt haben, daß das von uns benutzte Verfahren

[18]) Die Anwendung der Gleichung (2) entspricht der üblichen Berechnung von Adsorptionswärmen aus den Adsorptionsisosteren. Die gleichen Überlegungen, die für den Dampfdruck und die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit zu der bekannten Clausius-Clapeyronschen Gleichung führen, ergeben, worauf H. Dunken noch näher eingehen wird, auf die Adsorptionsisostere angewandt die Beziehung:

$$Q = 4{,}573 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{n_{i_2}}{n_{i_1}} \text{ cal/Mol}, \qquad (3)$$

wenn n_{i_1} bzw. n_{i_2} die Gleichgewichtskonzentrationen des adsorbierten Stoffes im Innern der Lösung bei der Temperatur T_1 bzw. T_2 bei konstant gehaltener Adsorptionsmenge n_a (gleichen Besetzungszahlen) bedeuten. Für zwei verschiedene Temperaturen folgt nun aus (1)

$$K_1 = \frac{n_\infty \cdot n_{i_1}}{n_{a_1}} - n_{i_1} = n_{i_1}\left(\frac{n_\infty}{n_{a_1}} - 1\right)$$

$$K_2 = \frac{n_\infty n_{i_2}}{n_{a_2}} - n_{i_2} = n_{i_2}\left(\frac{n_\infty}{n_{a_2}} - 1\right).$$

Werden die adsorbierten Mengen bei verschiedenen Temperaturen gleichgesetzt ($n_{a_1} = n_{a_2}$), so folgt die hier wichtige Beziehung:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{n_{i_2}}{n_{i_1}}, \qquad (4)$$

womit die Gleichung (2) in Gleichung (3) übergeht.

zur Bestimmung von absoluten Besetzungszahlen und zur Bestimmung von Adsorptionswärmen geeignet ist, kann es für eine Reihe von weiteren Fragen Verwendung finden. In Fortführung der bisherigen Versuche wurden bereits Adsorptionsisothermen von wässerigen Naphtholgelblösungen an Quecksilber über einen größeren Konzentrationsbereich bestimmt und Messungen an anderen Flüssigkeitsgemischen (z. B. von Säuren in unpolaren Lösungsmitteln) in Angriff genommen.

Zur weiteren Ausarbeitung bzw. Präzisierung des Verfahrens sind noch manche Möglichkeiten gegeben. Erwähnt seien:

1. Die Messung der Adsorptionsgeschwindigkeit durch Veränderung der Rohrlänge.

2. Photographische Registrierung der Veränderung der Hg-Oberfläche während des Falles.

3. Messung in dem Übergangsgebiet flüssig—fest.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an Arbeiten von Lewis, Patrick, Gibby und Argument wird ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Adsorption von Molekülen aus binären Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen angegeben, das auf der Bestimmung der durch Adsorption an Metalloberflächen bedingten Konzentrationsänderungen von Flüssigkeitsgemischen beruht. Die Bestimmung der bei der Adsorption wirksamen Metalloberfläche geschieht in der Versuchsanordnung durch Benutzung von Quecksilberkugeln, die unter Druck aus einer einzigen Kapillare strömen und deren Größenverteilung gesetzmäßig festgelegt werden konnte (siehe Fig. 2). Die durch Adsorption bedingten Konzentrationsänderungen werden in der vorliegenden Arbeit photometrisch, mitunter auch interferometrisch bestimmt. Wesentlich dabei ist, daß in der Versuchsanordnung jeglicher Rücktransport adsorbiert gewesener Moleküle durch das Luftpolster zwischen Fallrohr (R) und dem Auffanggefäß (A) verhindert wird (siehe Fig. 1). Dadurch wird die Bestimmung der auf die Einheit der Metalloberfläche bezogenen Menge des bevorzugt adsorbierten Mischungspartners möglich.

2. Die Prüfung des Verfahrens wird in einem Temperaturbereich von —45° C bis +83° C vorgenommen. An einem Beispiel wässeriger oder alkoholischer Farbstofflösungen (Naphtholgelblösungen) werden die Ergebnisse mitgeteilt. In besonderen Versuchen wird der Einfluß der Grenzfläche Lösung—Luft und der Einfluß variierter Versuchsbedingungen untersucht.

3. Bei Kenntnis der Molekülgröße können quantitative Angaben über die Zahl der adsorbierten Schichten bzw. über die Besetzungsdichte adsorbierter monomolekularer Schichten gemacht werden. Es gelingt, aus der Temperaturabhängigkeit der „Besetzungszahlen" die Adsorptionswärmen zu berechnen.

* * *

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. K. Ziegler für die zeitweise Überlassung eines Photometers, Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Abderhalden für die zeitweise Überlassung eines Interferometers.

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Über die Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen.[1])

Von J. J. Hermans (Utrecht, Holland). (Eingegangen am 1. März 1943)

I. Einleitung.

Die Hochelastizität kautschukartiger hochpolymerer Stoffe wird heute ziemlich allgemein als eine Folge der Brownschen Bewegung geknäuelter Moleküle aufgefaßt. Bei der Dehnung des Materials erfahren diese Moleküle eine Formänderung. Das Bestreben der Moleküle, in die wahrscheinlichere Gestalt zurückzukehren, ruft die Rückstellkraft des Materials hervor. Nach dieser Theorie ändert sich bei der Dehnung nur die Entropie, während die innere Energie unverändert bleibt. Nach Houwink (1) könnte diese Konstanz der Energie eventuell bloß eine Näherung sein, die durch Kompensation verschiedener einander entgegenwirkenden Effekte zustande kommt. Sie gilt auch nur unterhalb eines gewissen Dehnungsgrades. Wie man aus einfachen thermodynamischen Betrachtungen unmittelbar herleiten kann, hat sie zur Folge, daß der Dehnungsmodulus ε proportional der absoluten Temperatur T ist. Umgekehrt bedeutet dies aber nicht, daß die Theorie unter keinen Umständen auf Stoffe, deren ε nicht proportional T verläuft, angewandt werden kann. Eine Änderung von ε/T mit der Temperatur dürfte nämlich in gewissen Fällen darauf zurückzuführen sein, daß sich die Anzahl der zeitlich beständigen Haft-

[1]) Mitt. Nr. 2 des Instituts für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI; Mitt. Nr. 1: Kolloid-Z. **102**, 169 (1943).

punkte mit der Temperatur ändert (2). Für eine bestimmte Temperatur dürfte alsdann die statistische Betrachtung über die Molekülgestalt völlig zurecht bestehen.

Die Statistik des Knäuelmoleküls wurde von Kuhn (3) entwickelt, und wir werden uns im folgenden seinen Betrachtungen eng anschließen. Wir denken uns mit Kuhn jedes Molekül in Strecken der mittleren Länge A zerlegt, wobei diese Zerlegung so gewählt ist, daß die Richtung, in der ein solches Glied weist, als hinreichend unabhängig von der Richtung des vorhergehenden und des folgenden Gliedes betrachtet werden darf. Diese Länge A ist von der Länge des monomeren Restes und von dem Grad der Beweglichkeit der monomeren Reste untereinander abhängig.

Ist N die Zahl solcher Glieder im Molekül, so läßt sich die Wahrscheinlichkeit, daß der Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt des Moleküls die Größe r hat, aus statistischen Überlegungen herleiten. Und zwar ist, wenn man den Molekülanfang zum Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems x, y, z wählt, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Endpunkt im Volumelement $d\tau = dx\,dy\,dz$ liegt:

$$W(x,y,z)\,d\tau = c e^{-\frac{3}{2}\frac{r^2}{NA^2}} d\tau. \qquad [1]$$

Hier ist $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$; die Konstante c ist offenbar so zu wählen, daß das Integral von W über dem ganzen zur Verfügung stehenden Raum 1 ergibt. Weil die Funktion W mit steigendem r sehr schnell abnimmt, darf man diesen „zur Verfügung stehenden Raum" einfach durch den unendlichen Raum ersetzen. Der Kürze halber schreiben wir im folgenden:

$$\mu^2 = \frac{3}{2NA^2}, \qquad [2]$$

wodurch die Gleichung [1] folgende Gestalt annimmt:

$$W\,d\tau = c e^{-\mu^2 r^2} d\tau. \qquad [3]$$

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit (4) ist Kuhn auch auf die Statistik innerhalb des Knäuels eingegangen. Fragt man nämlich nach dem Winkel ϑ, den ein herausgegriffenes Glied des Moleküls mit der Verbindungslinie der Endpunkte bildet, so zeigt sich, daß die Verteilung dieser Winkel im allgemeinen nicht isotrop ist und von der Größe r bestimmt wird. Sie ist nichts anderes als die wahrscheinlichste Verteilung der Größe $r = \Sigma_i A \cos\vartheta_i$ über die N-Glieder und wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$f(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta = e^{\alpha+\beta\cos\vartheta}\sin\vartheta\,d\vartheta, \qquad [4]$$

wo α und β Konstanten sind. Und zwar soll das Integral von $f\sin\vartheta$ über alle Winkel ϑ die Zahl N, und das Integral von $Af\cos\vartheta\sin\vartheta$ den Abstand r liefern. Es ergibt sich dann:

$$\frac{r}{NA} = \coth\beta - \frac{1}{\beta} \qquad [5]$$

$$N = \frac{e^{\alpha}}{\beta}\operatorname{sh}\beta. \qquad [6]$$

Wir werden jetzt zeigen, daß die Gleichung [3] sich mit Hilfe dieser genaueren Betrachtung leicht präzisieren läßt. Dazu berechnen wir die Entropie s des Moleküls, die ja durch die Winkelverteilung [4] bestimmt wird. Man findet nämlich nach bekannten Regeln (vgl. auch Abschn. IV):

$$s = \text{konst.} - k\int d\vartheta\sin\vartheta\,(f\ln f) = \\ = \text{konst.} + kN\left(\ln\frac{\operatorname{sh}\beta}{\beta} - \frac{\beta r}{NA}\right), \qquad [7]$$

wo k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Beschränkt man sich auf kleine Werte von r/NA, so reduziert sich die Gleichung [5] auf

$$\beta = \frac{3r}{NA}, \qquad [8]$$

und die Entropie wird

$$s = \text{konst.} - \frac{3}{2}\frac{kr^2}{NA^2} = \text{konst.} - k\mu^2 r^2. \qquad [9]$$

Die Verteilung [3] läßt sich demnach in der Form

$$W = c e^{s/k} \qquad [10]$$

schreiben, wie es eine allgemeine Formel der physikalischen Statistik tatsächlich verlangt. Die Gleichung [3] gilt also nur für kleine Werte von r/NA; für größere r/NA-Werte soll man auf die Beziehungen [5], [7], [10] zurückgreifen: Es läßt sich aus ihnen leicht erkennen, daß die Funktion W für größere Werte von r/NA schneller als exp. $(-\mu^2 r^2)$ abnimmt, wie dies auch aus physikalischen Gründen einleuchtet: es wird ja das Molekül immer mehr gestreckt; die negative Entropie strebt schon für endliche r-Werte nach Unendlich, nämlich für $r \to NA$. Vorläufig werden wir uns aber auf die Näherung [9] beschränken und erst im VII. Abschnitt kurz auf die genaueren Gleichungen zurückkommen.

Zum leichteren Verständnis der weiter unten entwickelten Theorie wollen wir hier noch auf eine andere Deutung der Gleichung [3] hinweisen. Weil nämlich die innere Energie des Knäuels von r unabhängig ist, wird seine freie Energie durch $F = \text{konst.} - Ts$ bestimmt. Daraus läßt sich aber schließen, daß im Molekül eine Spannung

$$L = \partial F/\partial r = 2kT\mu^2 r$$

in der r-Richtung existiert. Für ein Glied der Länge A, das einen Winkel ϑ mit der Richtung von r einschließt, bedeutet dies offenbar ein Drehmoment

$$LA\sin\vartheta = 2kT\mu^2 rA\sin\vartheta$$

(Fig. 1). Die diesem Drehmoment entsprechende potentielle Energie ist

$$-2kT\mu^2 rA\cos\vartheta = -\beta kT\cos\vartheta.$$

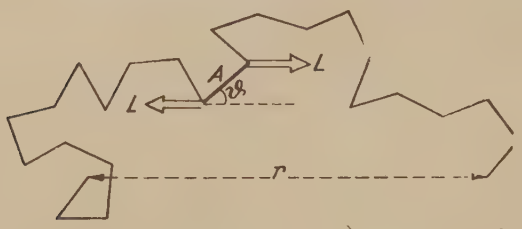


Fig. 1. Zum Drehmoment auf das Glied der Länge A.

Damit läßt sich offenbar die Winkelverteilung [4] auch folgendermaßen interpretieren: sie ist die Maxwell-Boltzmann-Verteilung in bezug auf die zur Spannung L gehörige potentielle Energie der Glieder.

Die Verteilung [3] läßt natürlich eine analoge Deutung zu. Es wirkt nämlich auf dem Molekülendpunkt eine Kraft $L = -2kT\mu^2 r$ in der Richtung $+r$. Das entsprechende Potential ist $kT\mu^2 r^2$, und die Verteilung [3] stellt somit ein Diffusionsgleichgewicht für die Molekülendpunkte dar, wobei die Diffusion in einem Kraftfeld der Stärke L stattfindet.

Ausgehend von der Winkelverteilung [4] haben Kuhn und Grün die optische Anisotropie des Knäuels berechnet. Dabei wird angenommen, daß jedes Glied eine rotationssymmetrische Polarisierbarkeit aufweist mit ihrer Achse in der Längerichtung A. Ist α_1 die Polarisierbarkeit des Gliedes in dieser Richtung und α_2 diejenige senkrecht auf A, so verhält sich auch das Knäuel selbst wie ein Molekül mit rotationssymmetrischer Polarisierbarkeit, und zwar mit der Achse in der r-Richtung. Die Polarisierbarkeiten γ_1 und γ_2 des Knäuels können mit Hilfe von α_1 und α_2 ausgedrückt werden. Für das folgende brauchen wir nur die Differenz:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\frac{r^2}{NA^2} = \frac{2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\mu^2 r^2. \quad [11]$$

Im isotropen Material liegen die Knäuel regellos verteilt, d. h. daß keine einzige Richtung von r über irgendeine andere Richtung bevorzugt ist, und deshalb die Gesamtdoppelbrechung verschwindet. Erst nach einer Dehnung sind gewisse Richtungen der Vektoren r häufiger vertreten als andere, während überdies die mittlere Länge dieser Vektoren sich geändert hat. Um die Doppelbrechung des gedehnten Materials berechnen zu können, soll man also über die Deformation der Vektoren r unterrichtet sein, und es ist eben hier, wo unsere Betrachtungen von den Rechnungen Kuhns abzuweichen anfangen.

Es ist klar, daß die Moleküle untereinander verkettet sind; sonst würde bei der Dehnung ein Fließen stattfinden, was wir im folgenden ausschließen wollen[2]). Es liegt also ein Netz vor, und wenn wir von einem Molekül bzw. seiner Länge sprechen, so ist damit eigentlich die Masse zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten des Netzes, bzw. der Abstand zwischen diesen Haftpunkten gemeint. Die Zahl N der Glieder innerhalb eines Moleküls ist somit ein Maß für den Vernetzungsgrad und soll nicht mit dem Polymerisationsgrad des Materials verwechselt werden (5). Was wir nun benötigen, ist eine Aussage über die Deformation der Vektoren r, oder, wie man auch sagen kann, über die Deformation der Gesamtheit der Haftpunkte. Hier nehmen Kuhn und Grün stillschweigend an, daß sie durch eine affine Verzerrung dargestellt wird, d. h. es werden alle Abstände in der Dehnungsrichtung x um einen gewissen Faktor vergrößert und alle Abstände in der y- und z-Richtung um einen gewissen Faktor verkleinert. Diese Annahme ist rein geometrischer Natur und entbehrt einer physikalischen Begründung. Zwar gibt es einen Spezialfall, wo die Annahme einer affinen Verzerrung einen Sinn hat. Dies ist der Fall, wo die betrachteten Elemente in einem Medium eingebettet liegen und nichts weiter zu tun haben als diesem Medium in seiner Deformation zu folgen[3]). Der wirkliche Sachverhalt ist aber gerade umgekehrt: die Spannung greift an dem Netz an, und ein etwaiges Medium (bei gequollenem Objekte z. B. das Quellungsmittel) wird indirekt in die Deformation einbezogen. Im folgenden werden wir denn auch von der affinen Verzerrung Abstand nehmen und eine Deformationstheorie auf rein physikalischer Grundlage zu entwickeln versuchen.

II. Die Deformation als Folge der Zugspannung.

In den Kuhnschen Betrachtungen wird der Dehnungsgrad (unter Annahme affiner Verzerrung) als primäre Größe eingeführt und nachher die Spannung berechnet, die benötigt wird, um diesen Dehnungsgrad aufrechtzuerhalten. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse eigentlich so, daß die Spannung primär ist, und man weiß gar nicht, ob die von ihr hervorgerufene Dehnung auch wirklich einer affinen Verzerrung entspricht. Vielmehr sollte man sich die Frage vorlegen, wie

[2]) Übrigens dürften die im zweiten Abschnitt dargelegten Verhältnisse auch für die Deformation beim Fließen maßgebend sein. Es sind aber in diesem Falle weitere Faktoren zu berücksichtigen (Spannungsausgleich, Änderung der Anzahl oder Art der Haftpunkte, usw.).

[3]) Die affine Verzerrung ist schon mehrmals zur Grundlage einer Deformationstheorie gemacht worden und wurde insbesondere von Kratky (7) auf Zellulose und Derivate angewandt. Es ist nicht unsere Absicht, an dieser Stelle die Frage nach ihrer Anwendbarkeit auf zelluloseähnliche Objekte zu diskutieren. Wir hoffen darauf in späteren Arbeiten zurückzukommen.

sich ein Molekül nach angelegter Spannung verhält. Zu dem Versuch zur Lösung dieser Frage wollen wir jetzt schreiten.

Denken wir uns alle Anfangspunkte der Moleküle durch einen einzigen Punkt repräsentiert. Diesen Punkt machen wir zum Nullpunkt eines Koordinatensystems, und wir fragen jetzt nach der Verteilung der Molekülendpunkte. Für den ungedehnten Zustand ist diese Verteilung durch Formel [3] gegeben. Wir haben im vorigen Abschnitt schon ausgeführt, daß man sie als ein Diffusionsgleichgewicht auffassen kann. Wird nun eine Spannung in der x-Richtung angewandt, so erfährt jeder Molekülendpunkt eine zusätzliche Kraft p in dieser Richtung. Die Größe p hängt in näher zu erörternder Weise (Abschn. III) mit der auf dem Querschnitt des Materials angewandten Kraft P zusammen. Ihr Potential ist $-px$. Bequemlichkeitshalber führen wir die Größe

$$\varrho = \frac{p}{2\mu kT} \qquad [12]$$

ein. Dann wird offenbar nach erfolgter Dehnung die Dichte der Molekülendpunkte durch

$$\psi(x,y,z)\,d\tau = a\,e^{-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho x}\cdot d\tau \qquad [13]$$

bestimmt, wo $d\tau = dx\,dy\,dz$, und a eine Konstante ist. Dabei ist noch zu beachten, daß man sich auf positive Werte von x beschränken kann. Denn es ist belanglos, welcher von den beiden Endpunkten des Moleküls als Anfangspunkt gewählt wird. Man kann ihn deshalb immer so wählen, daß der x-Koordinat des Endpunktes der größere ist. Dann wird er es bei der Dehnung auch bleiben. Weiter braucht man sich aus Symmetriegründen auch nur um positive y und z zu kümmern.

Wir wollen nun unsere Betrachtungen auf ein Stück des Materials anwenden, dessen ursprüngliche Länge in der x-Richtung $l_0 = 1$ sei, mit einem Querschnitt $\sigma_0 = 1$. Es sei G_0 die Anzahl der Knäuel in dieser Volumeinheit. G_0 ist um so größer, je größer der Vernetzungsgrad. Die Dichteverteilung im Ausgangszustand ist

$$\psi_0(x,y,z)\,d\tau = a_0 e^{-\mu^2 r^2}\cdot d\tau. \qquad [14]$$

Nach erfolgter Dehnung hat sich die Länge der betrachteten Volumeinheit um den Faktor $v = l/l_0$ vergrößert; wir nennen v den Dehnungsgrad. Auch der Querschnitt σ und die Anzahl G der Moleküle pro Volumeinheit hat sich dabei im allgemeinen geändert. Weil σv den Faktor vorstellt, um den sich das Volum ändert, ist offenbar immer

$$\sigma v G = G_0.$$

In dem wichtigen Spezialfall der volumtreuen Dehnung ist $G = G_0$ und $\sigma = 1/v$. Dieser Fall ist deshalb besonders wichtig, weil er bei der trocknen Substanz wohl immer den Vorzug hat: eine Volumänderung würde ja im allgemeinen eine beträchtliche Vergrößerung der inneren Energie fordern. Liegt das Material aber im gequollenem Zustand vor, so ist eine Änderung des Volums nicht auszuschließen, und sie wurde bei der Dehnung gequollener Zellulosefasern denn auch tatsächlich beobachtet (6). Hier liegen aber zweifellos beträchtlich verwickeltere Verhältnisse vor, auf die wir in späteren Arbeiten zurückzukommen hoffen. Wir wollen uns deshalb vorläufig auf die trockene Substanz beschränken. Es sei überhaupt späteren Veröffentlichungen vorbehalten, zu untersuchen, inwieweit sich die hier entwickelte Theorie auf zelluloseähnliche Objekte anwenden läßt.

Die Konstante a wird offenbar durch die Forderung bestimmt, daß das Integral von ψ über dem ganzen zur Verfügung stehenden Raum die Zahl G liefert. Wegen dem schnellabklingenden exponentiellen Verlauf der Funktion ψ kann die obere Integrationsgrenze ins Unendliche verlegt werden. Mit dem Ansatz $\omega = \mu r - \varrho$ ergibt sich:

$$G = \int_0^\infty dx \int_0^\infty dy \int_0^\infty dz\, a\, e^{-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho x} = \frac{\pi a}{4\mu^3} e^{\varrho^2} \int_{-\varrho}^{\infty} d\omega\, e^{-\omega^2}. \qquad [15]$$

Wenn wir abkürzen:

$$\Phi(\varrho) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{\varrho^2} \int_{-\varrho}^{\infty} d\omega\, e^{-\omega^2}, \qquad [16]$$

so hat man: $\Phi(0) = 1$, und

$$a = \frac{8\mu^3}{\pi\sqrt{\pi}} \frac{G}{\Phi(\varrho)};\quad a_0 = \frac{8\mu^3}{\pi\sqrt{\pi}} G_0. \qquad [17]$$

Vollständigkeitshalber sei noch darauf hingewiesen, daß man in einfacher Weise die Winkelverteilung $F(\vartheta)$ der Vektoren r in bezug auf die x-Achse aus der Funktion ψ ableiten kann. Führen wir nämlich Polarkoordinaten ein (Fig. 4): $x = r\cos\vartheta$, $y = r\sin\vartheta\cos\varphi$, $z = r\sin\vartheta\sin\varphi$, so wird aus [13]:

$$a\, r^2\, dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, \vartheta\varphi\, e^{-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho r\cos\vartheta}$$

Durch Integration nach r und φ bekommt man

$$F(\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta = a \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^\infty dr\, r^2 e^{-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho r\cos\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta$$

$$F(\vartheta) = G\left[1 + 2\varrho^2\cos^2\vartheta + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\varrho\cos\vartheta}{\Phi(\varrho\cos\vartheta)}\right]. \qquad [18]$$

Ebenso läßt sich die Häufigkeit eines bestimmten r-Wertes durch Integration über ϑ und φ finden:

$$H(r)\,dr = a \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\vartheta \sin\vartheta\, dr\, r^2\, e^{-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho r\cos\vartheta}$$

$$H(r) = \frac{\pi a}{4\mu\varrho} r e^{-\mu^2 r^2} \left(e^{2\mu\varrho r} - 1\right) =$$

$$= \frac{2\mu^2 G}{\sqrt{\pi}} \frac{r e^{-\mu^2 r^2}}{\varrho\,\Phi(\varrho)} \left(e^{2\mu\varrho r} - 1\right). \qquad [19]$$

III. Der Zusammenhang zwischen ϱ und P.

Die Kraft P greift auf dem ganzen Durchschnitt σ an und sie hat sich über alle Moleküle, die σ durchschneiden, zu verteilen. Nun ist die Anzahl Moleküle pro Volumeinheit, deren Länge und Orientierung durch die Koordinaten x, y, z bestimmt sind: $\psi(x, y, z)\, d\tau$. Von diesen Molekülen durchschneiden nur diejenigen die Fläche σ, deren Anfangspunkt innerhalb eines Abstandes x von der Fläche σ liegen, d. h. innerhalb eines Volums σx. Die Anzahl solcher Moleküle ist $\sigma x \psi\, d\tau$. Insgesamt ist also die Anzahl der Knäuel, welche die Fläche σ durchschneiden:

$$B(\varrho) = \sigma \int x \psi\, d\tau. \qquad [20]$$

Die Auswertung ergibt

$$B(\varrho) = \frac{\sigma G}{\mu}\left[\varrho + \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)}\right]. \qquad [21]$$

Diese Anzahl ist offenbar im allgemeinen eine Funktion des Parameters ϱ, d. h. des Dehnungsgrades. Das rührt daher, daß Knäuel die ursprünglich die Fläche σ nicht durchqueren, durch Dehnung und Orientierung in eine solche Lage kommen können, daß sie es nachher tun.

Die Kraft p, die auf ein einziges Molekül angreift, wird offenbar $p = P/B$; also schließlich, mit der Definition [12]:

$$P = 2\,\mu\, kT\, \varrho\, B, \qquad [22]$$

wo B durch [21] bestimmt ist. Offenbar ist der Zusammenhang zwischen P und ϱ im allgemeinen ein ziemlich verwickelter. Wie wir in dem nächsten Abschnitt sehen werden, wird aber dieser Zusammenhang für den Spezialfall der volumtreuen Dehnung besonders einfach.

IV. Entropie und Dehnungsgrad.

Um die zusätzliche Entropie, mit der die Dehnung verknüpft ist, zu berechnen, gehen wir folgendermaßen vor. Allgemein ist die Verteilung der Molekülendpunkte durch die Zahlen $\nu_i = \psi_i\, d\tau_i$ bestimmt. Diese geben an, wieviele von G Molekülen ihren Endpunkt in $d\tau_i$ haben ($d\tau_i = dx_i, dy_i, dz_i$). Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Verteilung ist proportional der Anzahl Realisierungsmöglichkeiten:

$$W = \frac{G!}{\nu_1!\,\nu_2!\,\ldots.}\,(d\tau_1)^{\nu_1}\,(d\tau_2)^{\nu_2}\ldots,$$

Unter Anwendung der Stirlingschen Formel ergibt sich

$$\ln W = G \ln G - \Sigma_i \nu_i \ln \nu_i + \Sigma_i \nu_i \ln (d\tau_i)$$

oder:

$$\ln W = G \ln G - \Sigma_i \psi_i\, d\tau_i \ln \psi_i.$$

Geht man zu infinitesimalen Elementen $d\tau$ über, so wird dies

$$\ln W = G \ln G - \int (\psi \ln \psi)\, d\tau.$$

Uns interessiert aber nicht der Anteil, der von der ursprünglichen Verteilung ψ_0 herrührt. Dies bedeutet, daß die Elemente $d\tau$ von vornherein mit Gewichten $\exp.(-\mu^2 r^2)$ versehen werden sollen, die sozusagen die Aprioriwahrscheinlichkeit eines Elementes $d\tau$ angibt. Man kann dies auch so ausdrücken, daß man statt einer Verteilung über Elemente $d\tau$ eine Verteilung über Elemente

$$d\chi = e^{-\mu^2 r^2} d\tau$$

betrachtet. Weiter wollen wir bequemlichkeitshalber die Rechnung nicht auf G-Moleküle anwenden, sondern auf eine Anzahl $\pi\sqrt{\pi}/8\,\mu^3$. Es ist dann nämlich die ursprüngliche Anzahl Molekülendpunkte in $d\chi$ einfach gleich $d\chi$. Nach erfolgter Dehnung ist sie $f\, d\chi$, wo

$$f = \frac{1}{\Phi(\varrho)}\, e^{2\mu\varrho x}$$

und die zusätzliche Entropie wird

$$-k \int f \ln f \cdot d\chi = -k\,\frac{\pi\sqrt{\pi}}{8\,\mu^3}\left[\frac{2\varrho}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)} + 2\varrho^2 - \ln \Phi(\varrho)\right].$$

Dies ist die zusätzliche Entropie für $\pi\sqrt{\pi}/8\,\mu^3$ Moleküle. Für die G-Moleküle in der Volumeinheit gilt somit

$$\Delta S = -kG\left[\frac{2\varrho}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)} + 2\varrho^2 - \ln \Phi(\varrho)\right]. \qquad [23]$$

Wir können nun darangehen, den Dehnungsgrad v zu berechnen. Wie gesagt, wollen wir dies vorläufig nur für die volumtreue Dehnung durchführen, d. h. es sei $G = G_0$ und $\sigma = 1/v$. Weil die innere Energie sich bei der Dehnung nicht ändert, können wir den Satz der Erhaltung der Energie in folgender einfacher Gestalt auf die Volumeinheit anwenden: $T d\Delta S = -P \cdot dl$, wo l die Verlängerung bedeutet. Weil wir von der Längeneinheit ausgegangen sind, ist dl einfach gleich dv.

Nach den Gleichungen [21] und [22] gilt jetzt:

$$P = \frac{2\,kT\,G_0}{v}\left[\varrho^2 + \frac{\varrho}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)}\right].$$

Demnach wird

$$\frac{dv}{v}\,2\,kT\,G_0\left[\varrho^2 + \frac{\varrho}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)}\right] = -T\,d\Delta S =$$

$$= kT\,G_0\,d\left[2\varrho^2 + \frac{2\varrho}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)} - \ln \Phi(\varrho)\right].$$

Wenn man dabei bedenkt, daß

$$d \ln \Phi = \frac{d\Phi}{\Phi} = \left[2\varrho + \frac{2}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)}\right] d\varrho,$$

so bietet die Integration keine Schwierigkeiten. Es wird

$$\ln v = C + \ln\left[2\varrho + \frac{2}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)}\right].$$

Hier soll die Integrationskonstante offenbar so gewählt werden, daß $v = 1$, wenn $\varrho = 0$. Das heißt: $C = \ln(\sqrt{\pi}/2)$, denn $\Phi(0) = 1$. Man bekommt also schließlich:

$$v = \varrho\sqrt{\pi} + \frac{1}{\Phi(\varrho)}. \qquad [24]$$

Um den Zusammenhang zwischen v und der Kraft P aufzudecken, soll man schließlich noch ϱ durch P ersetzen. Es zeigt sich nun, daß sich die Gleichung [22] für den Spezialfall der volumtreuen Dehnung auf eine besonders einfache Form reduziert. In [21] ist dann nämlich σG durch G_0/v zu ersetzen. Weil aber v in diesem Fall durch [24] bestimmt wird, findet man offenbar einfach:

$$B = \frac{G_0}{\mu\sqrt{\pi}} \text{ und } P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} G_0 kT\varrho. \qquad [25]$$

Für diesen Spezialfall ist demnach die Größe ϱ einfach proportional der Kraft P, während die Anzahl B von Knäueln, die den Querschnitt σ durchschneiden, durch die Dehnung nicht geändert wird. Zwar durchstoßen nach erfolgter Dehnung eine größere Anzahl Moleküle die Flächeneinheit des Durchschnittes; die Größe von σ hat sich aber soweit verringert, daß im ganzen die Anzahl Durchschneidungen dieselbe geblieben ist. Der Verlauf der Dehnung mit der Kraft P läßt sich alsdann durch [24] beschreiben (ϱ proportional P). Dieser Verlauf ist in Fig. 2 wiedergegeben; er ist für größere Werte von v und ϱ geradlinig.

Weil P die auf den ursprünglichen Querschnitt bezogene Kraft ist, stellt Fig. 2 die für gewöhnlich in der Praxis verwendete Kurve dar. Ihre anfängliche Neigung ist durch

$$(dv/d\varrho)_0 = \sqrt{\pi} = 2/\sqrt{\pi}$$

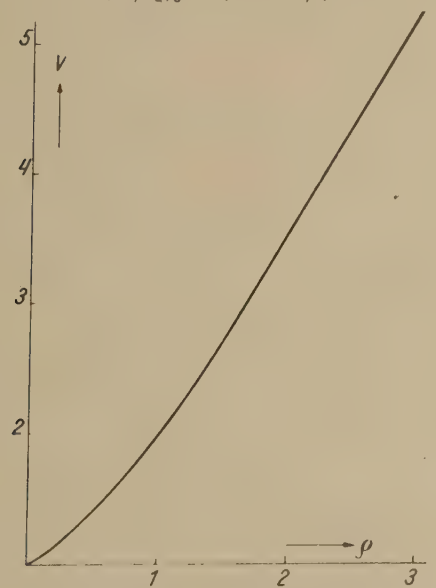


Fig. 2. Dehnungsgrad v bei volumtreuer Dehnung als Funktion der Kraft P pro cm² des ursprünglichen Materials.

bestimmt. Diese Neigung steigt aber bei fortgesetzter Dehnung, um schließlich den Wert

$$dv/d\varrho = \sqrt{\pi}$$

zu erreichen.

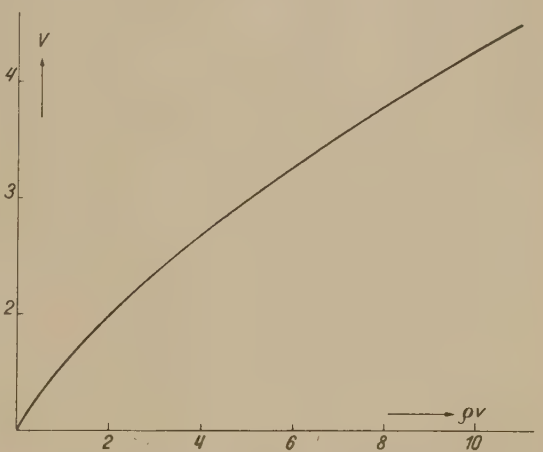


Fig. 3. Dehnungsgrad v bei volumtreuer Dehnung als Funktion der Zugspannung pro cm² des gedehnten Materials.

In Fig. 3 haben wir weiter den Verlauf von v mit $\varrho/\sigma = \varrho v$ gezeichnet. Die Größe ϱv ist proportional der Zugspannung pro Quadratzentimeter des wirklichen Querschnittes, d. h. sie stellt die Spannung pro Flächeneinheit des gedehnten Materials dar. Diese Figur ist somit die von den Physikern meistens bevorzugte. Ihr Verlauf ist nach der hier entwickelten Theorie für große Werte von v und ϱv parabolisch, denn es wird für große ϱ-Werte, nach [24]:

$$v \sim \varrho\sqrt{\pi} \text{ und somit } \varrho v \sim \varrho^2\sqrt{\pi}, \qquad [26]$$

weil ja $\Phi(\varrho)$ bedeutend schneller wächst als ϱ selbst.

Durch Übergang von ϱ auf P nach [25] erkennt man, daß der Dehnungsmodulus von G_0 abhängt, und zwar proportional G_0 ist. Dies wurde auch von Kuhn und von F. H. Müller gefunden; nur ist der Zahlenfaktor etwas verschieden. Weil G_0 die Anzahl der Knäuel pro Volumeinheit ist, kann man somit aus der Dichte des Materials die Anzahl monomerer Reste zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten berechnen.

Zu den Fig. 2 und 3 läßt sich noch folgendes sagen. Wenn es auch von einem allgemeinen physikalischen Standpunkt heraus sinnreicher sein dürfte, die Dehnung als Funktion von P/σ statt P zu beschreiben, so soll doch andererseits zugegeben werden, daß nach der Theorie die Kurve der Fig. 2 eine einfachere Gestalt hat als die der Fig. 3. Weil nämlich die erste Kurve für größere ϱ—v-Werte einen geradlinigen Verlauf hat, sind Abweichungen von dem theoretischen Verhalten dort besonders leicht zu erkennen. Aus physikalischen Gründen ist es unmittelbar

klar, daß die Kurve der Fig. 2 bei fortgesetzter Dehnung von der geraden Linie abweichen, und zwar nach unten umbiegen wird. Denn je weiter die Knäuel gestreckt werden, um so schneller steigt die Spannung innerhalb des Knäuels. Der Dehnungsgrad fängt alsdann langsamer als linear mit P zu steigen an. Daß dieser Effekt durch obige Rechnung nicht erfaßt wird, hat darin seinen Grund, daß diese nur für solche Knäuel durchgeführt wurde, deren r klein gegenüber NA ist. Im letzten Abschnitt kommen wir auf diese Frage zurück. Hier können wir aber schon die wichtige Schlußfolgerung ziehen, daß die Dehnungskurve der Fig. 2 S-förmige Gestalt annimmt. Dies gilt nicht für die Kurve der Fig. 3. Die Theorie gibt somit die Begründung einer von Hatschek (8) auf empirischem Wege gemachten Aussage, nach der die S-förmige Gestalt der Dehnungskurve verschwindet, wenn man die Spannung auf den wirklichen Durchschnitt korrigiert.

V. Doppelbrechung.

Kuhn und Grün berechneten die Hauptpolarisierbarkeiten γ_1 und γ_2 des Knäuels in Abhängigkeit der Moleküllänge r, wobei die Hauptpolarisierbarkeiten α_1 und α_2 eines Gliedes der Länge A als bekannt vorausgesetzt wurden. Für kleine Werte von r/NA fanden sie für die Differenz $\gamma_1 - \gamma_2$ die Gleichung [11], die wir im ersten Abschnitt schon erwähnten und bequemlichkeitshalber hier wiederholen:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\,\mu^2 r^2. \qquad [27]$$

Wir sind nun interessiert für die Polarisierbarkeiten π_1 und π_2 der Volumeinheit des Materials für Oszillationen in der Dehnungsrichtung x und senkrecht dazu. Für die Größe der Doppelbrechung ist wieder nur die Differenz $\pi_1 - \pi_2$ maßgebend.

Es sei, in Fig. 4, O der Anfangspunkt und R der Endpunkt eines Knäuels. Die Lage von OR ist durch die Winkel ϑ, φ festgelegt, die Länge von OR ist r, die x-Achse ist die Dehnungsrichtung. Ein elektrisches Feld X in Richtung der x-Achse hat die Komponente $X\cos\vartheta$ in der r-Richtung und die Komponente $-X\sin\vartheta$ senkrecht zu r. Erstere Komponente erzeugt eine Polarisation $\gamma_1 X\cos\vartheta$ in der r-Richtung, letztere eine Polarisation $-\gamma_2 X\sin\vartheta$ senkrecht zu r. Zerlegt man diese Polarisationen in der x-Richtung, so findet man insgesamt: $X(\gamma_1\cos^2\vartheta + \gamma_2\sin^2\vartheta)$. Demnach hat der Beitrag des betrachteten Moleküls zu der Polarisierbarkeit π_1 die Größe

$$\gamma_1\cos^2\vartheta + \gamma_2\sin^2\vartheta.$$

Sie ist unabhängig von dem Winkel φ. Man findet

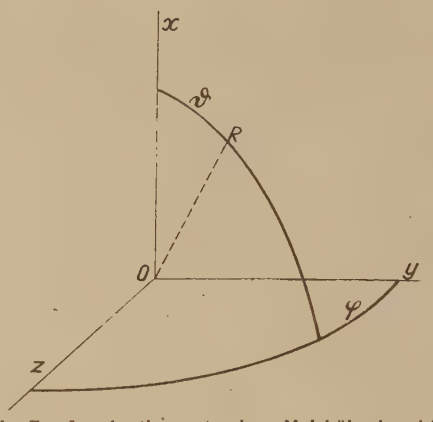


Fig. 4. Zur Lagebestimmung eines Molekülendpunktes.

π_1 durch Integration über alle Moleküle in der Volumeinheit.

Ein elektrisches Feld Y in der y-Richtung hat längs OR einen Komponent $Y\sin\vartheta\cos\varphi$, und in den Richtungen senkrecht zu OR die Komponenten $Y\cos\vartheta\cos\varphi$ bzw. $-Y\sin\varphi$. Die entsprechenden Polarisationen sind $\gamma_1 Y\sin\vartheta\cos\varphi$, $\gamma_2 Y\cos\vartheta\cos\varphi$ und $-\gamma_2 Y\sin\varphi$. Dies bedeutet offenbar eine Polarisierbarkeit

$$\gamma_1\sin^2\vartheta\cdot\cos^2\varphi + \gamma_2\cos^2\vartheta\cdot\cos^2\varphi + \gamma_2\sin^2\varphi$$

in der Richtung y. Nun sind alle Winkel φ gleich wahrscheinlich. Bildet man den Mittelwert über alle Winkel φ so ergibt sich:

$$\frac{1}{2}(\gamma_1\sin^2\vartheta + \gamma_2\cos^2\vartheta + \gamma_2).$$

Die Polarisierbarkeit π_2 wird durch Integration dieses Ausdruckes über alle Moleküle gefunden. Demnach ist die Differenz $\pi_1 - \pi_2$ das Integral von

$$\gamma_1\cos^2\vartheta + \gamma_2\sin^2\vartheta - \frac{1}{2}(\gamma_1\sin^2\vartheta + \gamma_2\cos^2\vartheta + \gamma_2) =$$

$$= \frac{1}{2}(\gamma_1 - \gamma_2)(3\cos^2\vartheta - 1).$$

Wegen [27] läßt sich dies schreiben:

$$\frac{\mu^2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\,r^2(3\cos^2\vartheta - 1) = \frac{\mu^2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)(3x^2 - r^2).$$

Insgesamt wird also die Differenz der Polarisierbarkeiten pro Volumeinheit des Materials

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{5}\mu^2\int(3x^2 - r^2)\,\psi\,d\tau,$$

wo ψ durch [13] bestimmt wird. Die Auswertung des Integrals ergibt

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{2}{5}(\alpha_1 - \alpha_2)\,G\left[\varrho^2 + \frac{\varrho}{\sqrt{\pi}\,\Phi(\varrho)}\right]. \qquad [28]$$

Der Übergang von den Polarisierbarkeiten π_1 und π_2 zu den Brechungsexponenten n_1 und n_2 wird durch folgende Formel dargestellt:

$$n_1 - n_2 = \frac{(n^2+2)^2}{6n}\,\frac{4}{3}\,\pi(\pi_1 - \pi_2), \qquad [29]$$

wo n der mittlere Brechungsexponent bedeutet ($n = {}^1/_2\, n_1 + {}^1/_2\, n_2$). Dabei ist angenommen, daß die Differenz $n_1 - n_2$ klein gegenüber n ist, und daß die Lorenz-Lorentzsche Formel angewandt werden darf. Letzteres bedeutet, daß wir ebenso wie Kuhn und Grün keine Rücksicht auf das anisotrope innere Feld und die damit verbundenen Schwierigkeiten genommen haben. Man findet dann schließlich

$$n_1 - n_2 = 4\pi \frac{(n^2+2)^2}{45\, n} (\alpha_1 - \alpha_2) G \left[\varrho^2 + \frac{\varrho}{\sqrt{\pi}\, \Phi(\varrho)}\right]. \qquad [30]$$

Dieses Resultat bedeutet, daß $n_1 - n_2$ streng proportional der Zugspannung pro Quadratzentimeter ist. Nach [21] und [22] gilt nämlich

$$\frac{P}{\sigma} = 2\, kTG \left[\varrho^2 + \frac{\varrho}{\sqrt{\pi}\, \Phi(\varrho)}\right].$$

Demnach ist

$$n_1 - n_2 = \frac{(n^2+2)^2}{n} \frac{2}{45} \pi \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} \frac{P}{\sigma}, \qquad [31]$$

und zwar unabhängig davon, ob bei der Dehnung eine Volumänderung stattfindet oder nicht. Der Satz, nach dem für alle Dehnungsgrade $n_1 - n_2$ proportional P/σ ist, wurde schon von Müller (9) auf Grund sehr spezieller kinetischer Betrachtungen ausgesprochen. Zu diesen Betrachtungen wurde von Kuhn und Grün (4) Stellung genommen. Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß die Müllersche Formel den Faktor 16/9 statt 2/45 enthält. Weil die von Müller errechnete Doppelbrechung bei Polystyrol und ähnlichen Substanzen tatsächlich um einen Faktor von rund 20 zu groß ausfällt, steht somit unsere Formel in bedeutend besserem Einklang mit der Erfahrung. Der entsprechende Faktor ist bei Kuhn und Grün 1/36; ihre Rechnung beschränkt sich aber auf kleine Dehnungsgrade, während die obige Formel [31] auch bei fortgesetzter Dehnung gelten soll.

Vergleicht man den durch [30] bestimmten Wert von $n_1 - n_2$ mit dem durch [24] bestimmten Dehnungsgrad, so findet man die Kurve der Fig. 5. Sie verläuft bis zu einem Dehnungsgrad $v = 2$ mit sehr geringer Krümmung und hat überhaupt eine Gestalt, die mit den Experimenten im guten Einklang steht (10).

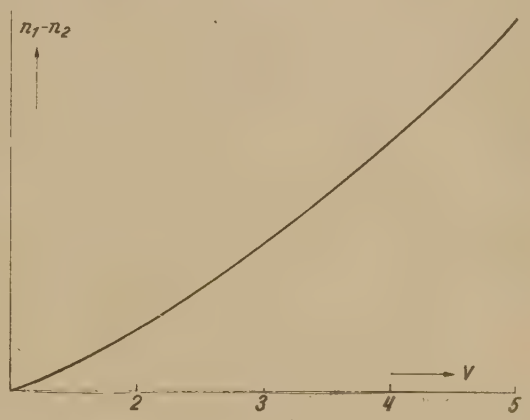


Fig. 5. Die Doppelbrechung als Funktion des Dehnungsgrades.

In der Tabelle I wurde von einigen der von Müller angeführten Zahlenwerte (9) Gebrauch gemacht. Es ist ε der Dehnungsmodulus bei kleinen Dehnungsgraden, der nach unserer Theorie mit der Anzahl G_0 der Knäuel pro Kubikzentimeter durch die Formel

$$\varepsilon = \frac{2}{\pi - 2} G_0 kT$$

zusammenhängt. Aus ε kann somit G_0 berechnet werden. Es zeigt sich, daß in den hier betrachteten Fällen die Anzahl monomerer Reste pro Kubikzentimeter nur das 30- bis 60fache von G_0 beträgt. Der Vernetzungsgrad ist also ziemlich hoch. Weiter wird nach unserer Theorie der Zusammenhang zwischen der Doppelbrechung $n_1 - n_2$ und dem Dehnungsgrad v für kleine v-Werte durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$\frac{n_1 - n_2}{v - 1} = \frac{(n^2+2)^2}{n} \frac{4}{45} \frac{\pi}{\pi - 2} (\alpha_1 - \alpha_2) G_0.$$

Tabelle I.

Temperatur:	Polystyrol 150°	Polyvinylchlorid (P. C. U.) 60°	Polyisopren Kautschuk 20°
Mol.-Gew. des monomeren Restes	104	62	68
Dichte (g/cm³)	1,0	1,4	0,9
Anzahl der monomeren Reste pro cm³	$6 \cdot 10^{21}$	$14 \cdot 10^{21}$	$9 \cdot 10^{21}$
ε gefunden (Dyn/cm²)	10^7	$3{,}5 \cdot 10^7$	$1{,}3 \cdot 10^7$
G_0 berechnet	10^{20}	$4 \cdot 10^{20}$	$1{,}5 \cdot 10^{20}$
$\frac{n_1 - n_2}{v - 1}$ gefunden	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_1 - \alpha_2$ des Einzelgliedes, berechnet	$130 \cdot 10^{-25}$	$17 \cdot 10^{-25}$	$40 \cdot 10^{-25}$
$\alpha_1 - \alpha_2$ des monomers, gefunden	$50 \cdot 10^{-25}$	$1\text{—}5 \cdot 10^{-25}$	$20 \cdot 10^{-25}$
Anzahl N der Glieder (der Länge A) pro Molekül	~25	~15	~30

Bei bekanntem G_0 läßt sich also $\alpha_1 - \alpha_2$ aus dem Verhältnis zwischen $n_1 - n_2$ und $v - 1$ berechnen. Die erhaltenen Zahlen sind das 2- bis 4fache der entsprechenden Größen für den monomeren Rest. Im großen und ganzen dürfte dies somit die Größenordnung der Anzahl monomerer Reste darstellen, die nötig sind, um die aufeinanderfolgenden Glieder des Moleküls als genügend unabhängig voneinander betrachten zu können. Für die Anzahl der Glieder pro Molekül findet man dann $N = 15$ bis 30.

VI. Die Einstellzeit.

Nachdem wir erkannt haben, daß die Verteilung der Molekülendpunkte im Wesen ein Diffusionsgleichgewicht darstellt, ist es naheliegend, die Betrachtung auf den zeitlichen Verlauf der Deformation zu erweitern. Stellen wir uns vor, daß das gespannte Material zu einer bestimmten Zeit (die wir zur Anfangszeit $t = 0$ machen wollen) entspannt wird. Es fragt sich dann, mit welcher Geschwindigkeit die Verteilung

$$\psi_1 = \exp(-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho x)$$

in die Verteilung

$$\psi_0 = \exp(-\mu^2 r^2)$$

zurückgeht. Wie wir sehen werden, läßt sich eine Relaxationszeit θ angeben, innerhalb welcher diese Änderung sich praktisch vollzieht[4]). Weil uns vorläufig nur die Größenordnung von θ interessiert, beschränken wir uns auf den Fall kleiner Spannungen, d. h. kleiner ϱ-Werte. Dies berechtigt uns dazu, die Anfangsverteilung ψ_1 durch den Ansatz

$$\psi_1 = (1 + 2\mu\varrho x)\exp(-\mu^2 r^2)$$

zu approximieren. Es ist nun ein leichtes, die vollständige Diffusionsgleichung hinzuschreiben. Im entspannten Zustand empfindet nämlich der Molekülendpunkt zwei Kräfte. Die eine ist die „Diffusionskraft" $-kT\,\mathrm{grad}\,(\ln\psi)$; die andere ist die Kraft $L = -2kT\mu^2 r$, die wir schon aus dem ersten Abschnitt her kennen, und die von der „Spannung" innerhalb des Knäuels herrührt. Ist λ ein Reibungsfaktor, der angibt, welchen Widerstand der Molekülendpunkt empfindet, wenn er mit der Geschwindigkeit eins bewegt wird, so genügt offenbar die Geschwindigkeit $\vec{u}$ des Endpunktes der Gleichung

$$\lambda\vec{u} = -kT\,\mathrm{grad}\,(\ln\psi) - 2kT\mu^2\vec{r}. \qquad [32]$$

Man überzeugt sich leicht, daß im Gleichgewicht, wo $u = 0$, tatsächlich die Lösung

$$\psi_0 = \exp(-\mu^2 r^2)$$

zu Recht besteht. Die Größe λ ist proportional der inneren Reibung und deshalb stark temperaturabhängig. Überdies hängt λ mit den Dimensionen des Moleküls zusammen, d. h. mit dem Vernetzungsgrad. Unter sonst gleichen Umständen dürfte λ mit ziemlich guter Näherung proportional der Anzahl N der Glieder sein.

Es sei für das folgende die Diffusionskonstante

$$D = \frac{kT}{\lambda} \qquad [33]$$

eingeführt. Wenden wir alsdann die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\,\mathrm{div}\,(\psi\vec{u}) \qquad [34]$$

an, so wird aus [32]:

$$\frac{1}{D}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \Delta\psi + 2\mu^2 r\frac{\partial\psi}{\partial t} + 2\mu^2\psi. \qquad [35]$$

Wir suchen eine Lösung dieser Differentialgleichung, die zur Zeit $t = 0$ die Form

$$\psi_1 = (1 + 2\mu\varrho x)\exp(-\mu^2 r^2)$$

und zur Zeit $t = \infty$ die Form

$$\psi_0 = \exp(-\mu^2 r^2)$$

hat. Eine naheliegende Substitution ist somit

$$\psi = \tau e^{-\mu^2 r^2}. \qquad [36]$$

Dann soll τ der Differentialgleichung

$$\frac{1}{D}\frac{\partial\tau}{\partial t} = \Delta\tau - 2\mu^2 r\frac{\partial\tau}{\partial r} \qquad [37]$$

genügen, während zur Zeit $t = 0$:

$$\tau = 1 + 2\mu\varrho x$$

und zur Zeit

$$t = \infty : \tau = 1.$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Funktion

$$\tau = 1 + 2\mu\varrho x\cdot\exp(-2\mu^2 Dt)$$

allen diesen Forderungen Genüge leistet. Somit ist

$$\psi = e^{-\mu^2 r^2}(1 + 2\mu\varrho x\cdot e^{-2\mu^2 Dt}) \qquad [38]$$

die gesuchte Lösung. Sie zeigt, daß die Geschwindigkeit des Überganges von der Verteilung ψ_1 zu der Verteilung ψ_0 durch die Relaxationszeit

$$\theta = \frac{1}{2\mu^2 D} \qquad [39]$$

bedingt wird. Wegen der Gleichungen [2] und [33] läßt sich dies schreiben:

$$\theta = \frac{\lambda NA^2}{3kT}. \qquad [40]$$

Weil λ mit wachsendem N steigt, hängt θ stark (nämlich etwa quadratisch) von dem Vernetzungsgrad ab. Je größer der Vernetzungsgrad, um so kleiner ist die Anzahl N von Gliedern zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten, um so kleiner ist also die Relaxationszeit.

[4]) Es sei noch ausdrücklich betont, daß diese Relaxationszeit nichts mit dem Spannungsausgleich zu tun hat, der in gewissen Substanzen bei der Dehnung stattfindet, und dessen zeitlicher Verlauf ebenso durch eine Relaxationszeit bedingt wird.

VII. Die Gültigkeitsgrenzen der Theorie.

Weil die Rechnung davon ausgeht, daß die innere Energie sich bei der Dehnung nicht ändert, kann man Abweichungen erwarten, sobald beträchtliche energetische Effekte auftreten, wie sie z. B. durch Kristallisation hervorgerufen werden können. Die Größe dieser Abweichungen hängt natürlich mit der Größe der von solchen Faktoren bedingten Energieänderungen zusammen und läßt sich nicht allgemein angeben.

Abweichungen von der hier durchgeführten Theorie sind weiter bei solchen Dehnungsgraden zu erwarten, wo die Näherung [9] versagt. Diese Gleichung gilt nämlich nur, solange die Knäuel nicht zu sehr gestreckt sind: es soll r klein gegenüber der maximalen Länge NA sein. Die Größenordnung dieses Effektes läßt sich abschätzen, denn man kann die Entropie des Knäuels und somit die Verteilung der Molekülendpunkte bis zu jedem erwünschten Genauigkeitsgrad angeben, wenn man von den allgemein gültigen Gleichungen [5] und [7] ausgeht. Wenn man z. B. die Rechnung einen Schritt weiter führt, als dies im ersten Abschnitt geschehen ist, so ergibt sich statt [8] bzw. [9]:

$$\beta = 3\frac{r}{NA} + \frac{9}{5}\left(\frac{r}{NA}\right)^3$$

und

$$s = \text{konst.} - \frac{3}{2}k\frac{r^2}{NA^2}\left(1 + \frac{3}{10}\frac{r^2}{N^2A^2}\right). \qquad [41]$$

Nach [10] läßt sich dann die Verteilungsfunktion im ungedehnten bzw. im gedehnten Zustand schreiben

$$\psi_0 = a_0 e^{-\mu^2 r^2 - \gamma r^4} \text{ bzw. } \psi = a\, e^{-\mu^2 r^2 - \gamma r^4 + 2\mu\varrho x},$$

wo

$$\gamma = \frac{9}{20}\frac{1}{N^3A^4}. \qquad [42]$$

Genau wie dies in den vorigen Abschnitten durchgeführt wurde, kann man den Dehnungsgrad und die Doppelbrechung aus dieser Verteilungsfunktion ableiten. Um die Integrationen ausführen zu können, braucht man nur $\exp(-\gamma r^4)$ durch $1-\gamma r^4$ zu ersetzen, was ja durchaus der Tatsache entspricht, daß γr^4 als eine kleine Korrektur betrachtet wird. Nur ist die Rechnung eine sehr langwierige, und wir werden uns deshalb darauf beschränken, die Größenordnung der Korrektur anzugeben. Das ist eine leichte Aufgabe, denn es ist klar, daß man nur abzuschätzen hat, wie sich Integrale der Form

$$\gamma\int_0^\infty dr\, r^{n+4}\, e^{-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho r} \qquad [43]$$

zu den Integralen der Form

$$\int_0^\infty dr\, r^n\, e^{-\mu^2 r^2 + 2\mu\varrho r} \qquad [44]$$

verhalten (n ist eine willkürliche Zahl). Führt man die Variable

$$\omega = \mu r - \varrho$$

ein, so wird aus [43]

$$\frac{\gamma e^{\varrho^2}}{\mu^{n+5}}\int_{-\varrho}^{\infty} d\omega\,(\omega+\varrho)^{n+4}\cdot e^{-\omega^2},$$

während [44] in analoger Weise zu

$$\frac{e^{\varrho^2}}{\mu^{n+1}}\int_{-\varrho}^{\infty} d\omega\,(\omega+\varrho)^n\, e^{-\omega^2}$$

umgeformt wird. Dies bedeutet, daß die Integrale [43] sich zu [44] größenordnungsmäßig wie $\gamma\varrho^4$ zu μ^4 verhalten. Die Größenordnung der Korrektur wird somit durch

$$\frac{\gamma\varrho^4}{\mu^4} = \frac{\varrho^4}{N}\cdot\text{konst.}$$

bestimmt. Damit wird gemeint, daß die Korrektur sich erst dann geltend machen wird, wenn ϱ^4/N nicht länger gegen eins vernachlässigt werden darf. Wegen des Faktors N im Nenner wird dies bei um so kleinerem ϱ-Werte (und deshalb bei um so kleinerem Dehnungsgrad) der Fall sein, je kleiner N ist, wie dies ja auch von vornherein zu erwarten war. Umgekehrt bedeutet dies, daß die Zahl N aus dem experimentellen Verlauf der Dehnungs-Spannungskurve abgeschätzt werden kann. Diese Zahl N ist die Anzahl der Glieder der Länge A zwischen zwei aufeinanderfolgenden Haftpunkten. Weil wir auch die Anzahl monomerer Reste zwischen zwei Haftpunkten kennen (und zwar durch die aus dem Dehnungsmodulus gewonnene Größe G_0), führt dies somit zu einer Abschätzung der Anzahl monomerer Reste im Einzelglied. Diese hängt im wesentlichen von dem Grad der freien Drehbarkeit ab. Eine mögliche Abschätzung der Zahl N sind wir schon in der Tabelle I begegnet. Übrigens ist noch zu beachten, daß der Ausdruck ϱ^4/N einen Zahlenfaktor enthalten könnte, der beträchtlich von eins abweicht. Darüber kann nur eine genauere Rechnung Aufschluß geben, und es gibt die erhaltene Formel vorläufig nur an, wie sich die betrachtete Korrektur mit dem Vernetzungsgrad ändern soll.

Wir haben obenstehende Verhältnisse nur angedeutet, und die Rechnung nicht im einzelnen durchgeführt, weil, wie gesagt, energetische Effekte schon ohnehin zu Abweichungen Anlaß geben können und weil überdies die Anwendbarkeit der Theorie noch durch einen weiteren Effekt, auf den wir sofort zu sprechen kommen, eingeschränkt wird. Dennoch glauben wir, daß die obige Abschätzung größenordnungsmäßig zu Recht bestehen bleibt.

Schließlich soll noch kurz eine prinzipielle Schwierigkeit erwähnt werden, die allen bis jetzt

bekannten statistischen Rechnungen anhaftet. Die Knäuel werden nämlich immer als unabhängige Systeme behandelt, während sie in Wirklichkeit ein zusammenhängendes Netz bilden. Der Sachverhalt ist hier prinzipiell genau so wie in fast jedem Zweig der Molekularphysik: die Berücksichtigung der gegenseitigen Wechselwirkung der Moleküle führt sofort zu sehr großen rechnerischen Schwierigkeiten.

Die Frage, wie sich die Knäuel nach angelegter Spannung verhalten, wurde von Müller (11) ganz richtig dahin beantwortet, „daß an allen Haftpunkten des Netzes die Resultante aller Kräfte verschwinden soll". Nur stößt man auf unüberwindliche Schwierigkeiten, wenn man dies zur Grundlage einer Deformationstheorie machen will. Denn es bedeutet offenbar, daß das Verhalten eines Moleküls mit dem Verhalten der benachbarten Moleküle verknüpft wird. Selbstverständlich wird sich dieser Effekt um so mehr geltend machen, je größer der Vernetzungsgrad ist und je weiter die Knäuel durch Dehnung des Materials gestreckt sind. Der Effekt geht demnach mit der oben behandelten Korrektur symbat. Eine genaue Abschätzung bleibt aber vorläufig dahingestellt.

Zusammenfassung.

Bei der Dehnung kautschukähnlicher Stoffe werden die geknäuelten Moleküle deformiert. Wie Kuhn zeigte, läßt sich die Gestalt dieser Moleküle durch den Abstand zwischen ihren Endpunkten charakterisieren. Dieser Abstand bestimmt die wahrscheinlichste Winkelverteilung innerhalb des Knäuels, und deshalb die Entropie des Moleküls. Kennt man die Winkelverteilung, so läßt sich nach Kuhn und Grün auch eine einfache Formel für die optische Anisotropie des Moleküls ableiten.

Um die Eigenschaften des gedehnten Materials vorauszusagen, braucht man eine Aussage über die bei der Deformation erfolgenden Lageveränderungen der Molekülendpunkte. Kuhn und Grün haben stillschweigend angenommen, daß diese Deformation durch eine affine Verzerrung des Raumes dargestellt wird. Es wird in der vorliegenden Arbeit betont, daß diese Annahme rein geometrischer Natur ist, und es wird versucht, eine Theorie auf physikalischer Grundlage zu entwickeln.

Die Verteilung der Molekülendpunkte ist im wesentlichen ein Diffusionsgleichgewicht, wobei dem Bestreben, eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen, durch die Spannung innerhalb des Moleküls das Gleichgewicht gehalten wird. Wird nun überdies eine äußere Spannung angewandt, so tritt eine entsprechende Änderung dieses Diffusionsgleichgewichtes ein. Aus der neuen Verteilung können alsdann die zusätzliche Entropie, der Dehnungsgrad und die optische Anisotropie des Materials berechnet werden.

Die Rechnung läßt sich für willkürliche Werte der Zugspannung durchführen, wenn angenommen wird, daß die Knäuel nur relativ wenig gestreckt sind. Der Dehnungsgrad wurde bloß für den Spezialfall der volumtreuen Dehnung berechnet. Sie hat den durch Fig. 2 gegebenen Verlauf mit der Zugkraft. In der entsprechenden Fig. 3 ist der Dehnungsgrad als Funktion der Zugspannung gezeichnet, d. h. der Kraft pro Quadratzentimeter des wirklichen Querschnittes. Wie diese Figuren zeigen, gibt die Theorie eine Erklärung für die experimentell bekannte Tatsache, daß die anfängliche, zur Dehnungsachse konkave, Krümmung verschwindet, wenn man die Kraft auf den wirklichen Querschnitt korrigiert.

Die optische Anisotropie des gedehnten Materials erweist sich nach der Theorie als genau proportional der Zugspannung. Damit ist einem Satz, der von F. H. Müller auf Grund sehr spezieller kinetischer Betrachtungen ausgesprochen wurde, eine allgemeine theoretische Grundlage gegeben worden. Quantitativ wird das Verhältnis zwischen der Doppelbrechung und der Zugspannung durch unsere Formel bedeutend besser erfaßt als durch die entsprechende Müllersche Formel.

Im VI. Abschnitt wird der zeitliche Verlauf der Moleküldeformation verfolgt. Dies ist jetzt deshalb leicht durchzuführen, weil die Auffassung, es sei die Verteilung der Molekülendpunkte ein Diffusionsgleichgewicht, nahelegt, das Anstreben dieses Gleichgewichtes durch einen Diffusionsvorgang zu beschreiben. Es zeigt sich, daß die Relaxationszeit, die diesen zeitlichen Verlauf bedingt, stark von der Kettenlänge, d. h. von dem Vernetzungsgrad des Materials, abhängt.

Schließlich wird ausgeführt, durch welche Faktoren die Gültigkeitsgrenzen der Theorie bedingt werden. Abweichungen von der Theorie werden u. a. dann auftreten, wenn die Knäuel zu sehr gestreckt werden. Es läßt sich abschätzen, wie die Größe der von diesem Effekt bedingten Korrektur mit dem Vernetzungsgrad zusammenhängt.

Schrifttum.

1. R. Houwink, Z. physik. Chem., Abt. A **183**, 209 (1932).
2. F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 172, 307 (1941).
3. W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936).
4. W. Kuhn und F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942).
5. F. H. Müller, loc. cit. S. 170.
6. P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **97**, 329 (1941); P. H. Hermans, Cellulosechem. **19**, 122 (1941).
7. O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **96**, 301 (1941).

8. E. Hatschek, J. Soc. Chem. Ind. **40**, 251 (1921); R. Houwink, Elast., Plast. und Struktur Materie (Dresden und Leipzig 1938), 187; R. Ariano, India Rubber J. **73**, 271 (1926).
9. F. H. Müller, loc. cit. S. 175.
10. W. Wittstadt, Kautschuk **15**, 11 (1939); F. H. Müller, loc. cit. S. 161; P. A. Thiessen und W. Wittstadt, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 33 (1938).
11. F. H. Müller, loc. cit. S. 151.

Nachtrag. (Eingegangen am 23. April 1943)

In voranstehender Arbeit über die Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen haben wir eine Formel abgeleitet, die die Dehnungsdoppelbrechung mit der Spannung verknüpft. Und zwar zeigte es sich, daß die Doppelbrechung proportional der Spannung pro Quadratzentimeter des gedehnten Materials ist. Die folgende kurze Notiz möge hinzugefügt werden, um etwaige Mißverständnisse möglichst zu vermeiden.

Sowohl F. H. Müller[1]), als auch Kuhn und Grün[2]) haben Formeln erhalten, die die Beziehung zwischen Doppelbrechung und Spannung erfassen. Alle diese Formeln stimmen weitgehend überein, sind aber in zweierlei Hinsicht untereinander verschieden:

a) Die Kuhnsche Formel wurde nur für infinitesimale Dehnungsgrade gewonnen. Demgegenüber hat unsere Formel mit der Müllerschen gemein, daß sie darauf Anspruch macht, die Beziehung zwischen Doppelbrechung und Spannung auch für größere Dehnungsgrade zu erfassen.

b) Wenn man sich auf kleine Dehnungsgrade beschränkt, kann man die Kuhnsche Formel unmittelbar mit den beiden anderen vergleichen. In diesem Falle sind sämtliche Formeln nur um einen Zahlenfaktor verschieden. Dieser Zahlenfaktor hat bei Müller den Wert 16/9, bei Kuhn 1/36 und bei uns 2/45. Es wurde in unserer Arbeit besonders hervorgehoben, daß der Faktor 2/45 mit dem Experiment weit besser übereinstimmt als der Müllersche Faktor 16/9. Es sei an dieser Stelle aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß das Experiment vorläufig nicht zwischen unserem Faktor 2/45 und dem Kuhnschen 1/36 entscheiden kann. Dies wurde in der erwähnten Arbeit vielleicht ungenügend betont. Wir haben nur deshalb den Vergleich auf die Müllersche Formel beschränkt, weil die letztere (genau wie unsere eigene Formel) für beliebige Dehnungsgrade gelten soll. Die Überlegenheit unserer Formel über die Müllersche ist aber nicht eine Stütze für die von uns entwickelte Theorie gegenüber der Kuhnschen.

[1]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 172 (1941).
[2]) W. Kuhn und F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XIII.[1])

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien). (Eingegangen am 8. März 1943)

Die Reaktion: Ag-Plättchen/J_2-Dämpfe.

Bearbeitet mit B. Petrow.

Wir haben noch folgende Untersuchungen[2]) über die Kinetik des Verlaufes der Reaktion: Ag-Plättchen/J_2-Dämpfe ausgeführt.

Es wurde mit Stückchen von Ag-Plättchen (3 mm · 0,5 mm) gearbeitet, die von derselben reinen, elektrolytisch dargestellten Platte abgeschnitten wurden, mit welcher unsere ersten Untersuchungen ausgeführt wurden, die vorläufig bis zu 0,2 mm Dicke ausgewalzt war. Das eine Ende dieser Stückchen wurde um 90° gebogen, damit dasselbe bequemer und sicherer mit der Pinzette gefaßt werden kann, ohne daß dabei eine Verletzung des Plättchens erfolgt. Alle diese Plättchen wurden in einem Quarzgefäß, ohne daß sie einander berühren, geordnet und zunächst 20 Stunden bei 400° erhitzt. Darauf wurden jedesmal 3—4 Stücke verschieden lange Zeit bei 800° erhitzt. Die Erkaltung der bei 400 und 800° erhitzten Ag-Stückchen erfolgte plötzlich durch schnelles Herausnehmen der Quarzgefäße aus dem elektrischen Ofen.

Auf diesen Ag-Plättchen wurde die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen ihnen und J_2-Dämpfen verfolgt. Die Bestimmung der Zeit: rot—rot bei 23° Zimmertemperatur geschah nach der von uns bereits beschriebenen Methode. Vor jeder Bestimmung wurden die Plättchen mit einer KCN-Lösung von ein und derselben Konzentration abgewaschen.

Tabelle I.

Dauer der zweiten Erhitzung (800°)	Zeit: rot in Sekunden	rot	
—	70	72	—
10 Minuten	62	61	62
30 Minuten	56	56	57
65 Minuten	85	83	83
14 Stunden	90	90	91

[1]) Deutsch bearbeitet von H. Breitner (Leipzig).
[2]) D. Balarew, Kolloid-Z. **101**, 47 (1942).

In der Tabelle I sind als Beispiele die Ergebnisse von drei dieser unserer Untersuchungen angegeben. Aus diesen Ergebnissen ersieht man, daß die Geschwindigkeit der Reaktion: Ag-Plättchen/J_2-Dampf bei einer halbstündigen zweiten Erhitzung ein Maximum besitzt.

Es bestätigt sich auf diese Weise nochmals, daß die Reaktion: Fest/Gas tatsächlich von den oberflächlich liegenden Bestandteilen des Realkristallsystems beginnt, da das Kristallgitter bzw. die Gitterkonstante der verschieden lange Zeit bei verschiedenen Temperaturen erhitzten Ag-Stückchen bei Zimmertemperatur dasselbe bleibt.

Die Erklärung des beobachteten Maximums ist analog der Erklärung der von mir beobachteten anfänglichen Erniedrigung und darauffolgender Erhöhung der Dissoziationstemperatur des $CaCO_3$-Kristallpulvers[3]), ferner der anfänglichen Erniedrigung und späteren Erhöhung der Temperatur des Beginns des Grauglühens der verschiedenen Salzkristall-[4]) und Metallkristallsysteme[5]), und zuletzt der anfänglichen Erniedrigung und späteren Erhöhung der Temperatur des Zusammenbackens mancher Salzkristallpulver[6]), falls alle in Frage kommenden Systeme zuerst genügend lange Zeit bei einer und dann verschieden lange Zeit bei einer anderen höheren oder niedrigeren Temperatur erhitzt werden.

Nach meiner Theorie des Baues der Realkristallsysteme stellen diese Verwachsungskonglomerate vor, in welchen wir, wenn auch nur bedingt, zwei voneinander baulich und in ihrem Verhalten genügend verschiedene Bestandteile unterscheiden müssen, nämlich das Innere der Elementarkriställchen mit typischem Kristallbau und die oberflächlich liegenden Bestandteile — die festen Bindungen, die Ecken, die Kanten und die Oberflächen, die mehr oder weniger glasähnlichen Bau besitzen.

Jede Veränderung in einem Realkristallsystem (z. B. beim Erhitzen) beginnt von dessen oberflächlich liegenden Bestandteilen aus. Dank ihrem Bau kommen diese Bestandteile im allgemeinen als erste zu einem Gleichgewicht miteinander, bevor das System als Ganzes einen dem thermodynamischen Gleichgewichte entsprechenden Zustand erreicht hat.

Falls man ein Kristallsystem (z. B. Ag-Plättchen) genügend lange Zeit (z. B. 24 Stunden) bei einer genügend hohen Temperatur wie 400° erhitzt, bei welcher Temperatur die oberflächlich liegenden Bestandteile des Ag-Verwachsungskonglomerates bereits meßbar erweicht sind, so nähern sich zuerst diese Bestandteile (bei Behalten der Dimensionen der Elementarkriställchen) dem entsprechenden Gleichgewichtszustande. Ein solches Ag-Plättchen wird mit J_2-Dämpfen mit bestimmter Geschwindigkeit reagieren, wobei die Geschwindigkeit dieser Reaktion außer von den übrigen Bedingungen (Temperatur, Konzentration der J_2-Dämpfe, Anzahl der aktiven Stellen usw.) noch von diesem Gleichgewichtszustande zwischen den oberflächlich liegenden Bestandteilen bestimmt wird.

Falls man die so erhitzten Ag-Plättchen bei einer höheren Temperatur, z. B. 800°, zu erhitzen beginnt, so geht der allgemeine Bau des Verwachsungskonglomerates, bevor der neue Gleichgewichtszustand der oberflächlich liegenden Bestandteile erreicht wird, zuerst durch einen intermediären Zustand, welchen ich „Durcheinanderkommen" genannt habe. Dank dieses Durcheinanderkommens nämlich ist tatsächlich eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit: Ag-Plättchen/J_2-Dämpfe, eine Erniedrigung der Temperatur des Beginns des Grauglühens usw. zu erwarten.

Bei wiederholtem Erhitzen bei einer höheren und einer niedrigeren Temperatur desselben Ag-Plättchens muß sich die Stufe ihres Durcheinanderkommens und dadurch die Geschwindigkeit der Reaktion: Ag-Plättchen/J_2-Dämpfe vergrößern, wie man das tatsächlich beim Vergleich der Ergebnisse der Tabellen I und II bemerkt.

Tabelle II.

Dauer der zweiten Erhitzung (800°)	Zeit: rot in Sekunden	rot	rot
—	76	76	80
10 Minuten	57	57	—
30 Minuten	43	45	—
2 Stunden	37	39	37
14 Stunden	62	65	65

Ag-Plättchen von derselben Platte und nach derselben Art und Weise vorbereitet wie die, mit welchen die obenangegebenen Untersuchungen ausgeführt wurden, wurden zunächst 20 Stunden bei 400°, dann 6 Stunden bei 800°, 24 Stunden bei 400°, 4 Stunden bei 800° und 30 Stunden bei 400° und schließlich 2 oder 3 dieser Plättchen verschieden lange Zeit bei 800° erhitzt.

Die Ergebnisse von der Verfolgung der Kinetik der Reaktion: Ag-Plättchen/J_2-Dämpfe durch Messen der Zeit: rot—rot bei so behandelten Ag-Platten sind nämlich in der Tabelle II angegeben.

Die Veränderung der Farbe mancher Mischkristalle.

Bearbeitet mit B. Petrow.

Nach meiner Theorie muß die Farbe eines Mischkristallsystems noch von seinem Bau als

[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. **98**, 166 (1939).
[4]) D. Balarew, Kolloid-Z. **98**, 167 (1939).
[5]) D. Balarew, Kolloid-Z. **99**, 291 (1942).
[6]) D. Balarew und N. Kolarow, Kolloid-Z. **101**, 278 (1942).

Realkristallsystem abhängen. Es müßte also in manchem Falle bei Veränderung der Dimension, der Form, der Art der Orientierung der Elementarkriställchen, bei Veränderung der Verteilung beider Komponenten in verschiedenen Bestandteilen des Systems usw. eine Veränderung in der Farbe der Mischkristalle beobachtet werden. Außerdem müßte die Veränderung der Farbe bei geeigneter Variation der Bedingungen umkehrbar sein.

Die Versuche wurden mit einer 50 Proz. Ag und 50 Proz. Au enthaltenden Legierung, die bekanntlich grün gefärbt ist, und mit aus den Schmelzen dargestellten KCl · KBr-Mischkristallen, die hellrosa gefärbt sind, ausgeführt.

Nach dem Erhitzen auf 1100° wurde die in Frage kommende geschmolzene Legierung in ein mit Wasser gekühltes Quarzgefäß geschüttet und darauf gewalzt.

Die erstarrten Massen von 25, 50 und 75 Proz. KCl enthaltenden Mischkristallen von KCl und KBr wurden 14 Stunden lang bis zu 30° unter der Temperatur der vollkommenen Erstarrung der Masse erhitzt.

Die Versuche haben gezeigt:

1. bei 24stündigem Erhitzen von 300° an auf höhere Temperaturen werden die Farben der kalten, grünen Ag · Au-Legierung heller;

2. beim mehrmaligen Walzen der gleichen Platte erscheint sie grüner;

3. beim Polieren der nach 1. und 2. erhaltenen verschieden grünfarbigen Plättchen vermindert sich die grüne Farbe der Plättchen, und die Farben derselben gleichen sich fast;

4. beim 24stündigen Erhitzen einer gewalzten Platte von grüner Ag · Au-Legierung auf 650°, dann 12 Stunden auf 760° und dann wieder 24 Stunden auf 650° verändert sich die Farbe der Legierung umkehrbar, d. h. das zum zweitenmal auf 650° erhitzte Plättchen erscheint grüner als bei dem früheren Erhitzen auf 760°.

5. Es wurde eine Ag · Au-Legierung gewalzt, in zwei Teile geteilt, die beiden Teile geschmolzen und verschieden schnell zum Auskristallisieren gebracht. Die eine Hälfte wurde auf 1100° erhitzt und in kaltes Wasser gegossen. Die zweite Hälfte wurde wieder bei 1100° erhitzt, dann aber von 940 bis 910° langsam in 8 Stunden abgekühlt. Die Temperatur wurde in diesem Falle mit Schwankungen von $\pm 1°$ gehalten. Bei 910° bleibt das System noch 24 Stunden lang erhitzt.

Nach gleichem Walzen erscheint die rasch erkaltete Legierung deutlich grüner.

6. Drei hellrosa farbige KCl · KBr-Mischkristalle wurden 12 Stunden auf 400°, 6 Stunden auf 600° und wieder 18 Stunden auf 400° erhitzt. Die bei höherer Temperatur erhitzten Proben sind etwas stärker rosafarbig.

Die Unterschiede der Farbigkeit bei den Versuchen 4 und 6 sind auch nach 3 Monate langem Stehenlassen der entsprechenden Proben bei Zimmertemperatur erkennbar.

Das beschriebene Verhalten der farbigen Mischkristalle von Ag · Au und KClKBr und besonders die Umkehrbarkeit in der Veränderung ihrer Farbe kann man vom klassischen Standpunkt — ausgehend von einem ideal gebauten Kristallgitter und Vorhandensein von Fehlern in seinem Bau — nicht erklären[7]).

G. Tammann und W. Kring[8]) beobachten mikroskopisch, daß die aus einer wässerigen Lösung abgeschiedenen Mischkristalle von KCl · KBr, KCl · RbCl und $Pb(NO_3)_2 \cdot Ba(NO_3)_2$ ebenfalls eine rötliche Färbung und eine Trübung zeigen. Die letzten Erscheinungen sind von Tammann auch durch eine Art von Dispersität erklärt worden.

Die Umkehrbarkeit in der Form der Skelette.

Bearbeitet mit M. Donewa.

Bei einem stromartigen Fällen einer $\frac{m}{20}H_2SO_4$- mit einer $\frac{m}{5}$ $BaCl_2$-Lösung fallen bei gewöhnlicher Temperatur nur schöne kreuzförmige Skelette von $BaSO_4$ aus — Dimensionen der Achse 15 μ —, dargestellt als Fig. 1. Falls man die Mutterlauge zusammen mit den Skeletten kurze Zeit (z. B. 15 Minuten) als z. B. 40° erwärmt, so findet ein Aufquellen der einzelnen Stäbchen des Skeletts und dadurch auch des ganzen Skeletts statt, welches man ganz klar mikroskopisch beobachten kann. Falls man das ganze System jetzt bei Zimmertemperatur wieder bestimmte Zeit stehenläßt, so findet neuerdings ein Zusammenziehen der aufgequollenen Teile und dadurch eine Regenerierung der ursprünglichen Form des Skeletts statt.

Fig. 1

Die umkehrbare Veränderung in der Form des Skeletts ist in diesem Falle keine Folge der Wärmeausdehnung, da sie nicht gleich nach der Temperaturveränderung stattfindet, sondern allmählich z. B. in 30 Minuten in manchen Fällen, in 12 Stunden sogar in anderen.

Falls man die beiden fällenden Lösungen (H_2SO_4 und $BaCl_2$) zunächst z. B. auf 35° er-

[7]) D. Balarew, Kolloid-Z. **99**, 157 (1942).

[8]) G. Tammann und W. Kring, Z. anorg. u. allg. Chem. **130**, 229 (1923).

wärmt und dann die Fällung ausführt, so fallen dabei sofort dieselben aufgequollenen, kreuzförmigen Skelette aus, die bei den bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Skeletten bei nachträglichem Erwärmen auf dieselbe Temperatur gefunden werden. Beim Erkalten bis zur Zimmertemperatur ziehen sich die aufgequollenen Skelette zusammen und kommen bis zur beim Fällen bei gewöhnlicher Temperatur entstandenen Form.

Falls man die Temperatur der Mutterlauge nach dem Fällen der kreuzförmigen $BaSO_4$-Skelette unter Zimmertemperatur (z. B. bis 0°) erniedrigt und das System bei dieser Temperatur z. B. 24 Stunden lang stehenläßt, so findet je nach den kleineren Veränderungen der Bedingungen des Fällens und je nach dem Grad und der Geschwindigkeit der Temperatur-Erniedrigung entweder eine vollkommene „Peptisierung" der Skelette zu kleineren mikroskopisch (700fache Vergrößerung) kaum sichtbaren Teilchen statt, oder es peptisieren nur die äußeren Stäbchen der Skelette und die Dimensionen der letzteren verkleinern sich, oder zuletzt zerfallen die ganzen Skelette in einzelne Teile.

Ähnliches Verhalten zeigen auch die kreuzförmigen Skelette, die aus einer NH_4Cl enthaltenden Lösung von $\frac{m}{2}$ H_2SO_4 und $\frac{m}{5}$ $BaCl_2$ entstehen. Sie besitzen die in Fig. 2 dargestellte Form (Dimensionen der größeren Achse 21 μ).

Fig. 2

Die Stufe des Aufquellens der beiden Arten von Skeletten vergrößert sich mit der Erhöhung der Temperatur. Bei genügend hohen Temperaturen und entsprechend langem Erhitzen kehren die ursprünglichen Formen der Skelette bei Erniedrigung der Temperatur nicht mehr zurück. So z. B. liegt die Temperatur der Entstehung von irreversiblen Verwachsungskonglomeraten bei den Skeletten zweiter Art um 85° bei 12 Stunden langem Erhitzen.

Die von uns beobachtete umkehrbare Veränderung des Habitus der Skelette bei Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur erklärt sich vom Standpunkte meiner Theorie aus in folgender Weise.

Ein Skelett stellt Verwachsungskonglomerate von Elementarkriställchen dar, die fast gleiche Dimensionen besitzen, aber nicht auf eine einfache Weise zueinander orientiert sind, sondern die auf eine bestimmte Weise miteinander verwachsen sind, und nämlich so, daß bei diesem Verwachsen ein Verwachsungskonglomerat mit bestimmter äußerer Form entsteht.

Die Skelette als Ganzes genommen sind keine Gleichgewichtssysteme, da die Dimensionen ihrer Elementarkriställchen noch genügend kleiner sind als die Gleichgewichtsdimensionen der verwachsenen Elementarkriställchen[9]). Dank der mehrmolekularen Dicke und der kleineren Durchlässigkeit für $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' von der Mutterlauge der Adsorptionsschichten der bereits formierten Skelette, dank ferner, daß die Mutterlauge fast genau für den Niederschlag gesättigt ist, und zuletzt dank dem Umstande, daß der Einfluß der Dimensionen der Elementarkriställchen, der Orientierung derselben, der Zusammensetzung der Adsorptionsschichten usw. an der Stelle des Gleichgewichtes sich miteinander kompensieren[10]), geht das Aufwachsen der etwas größeren Elementarkriställchen auf Rechnung der kleineren bei kurzem und nicht zu hohem Erhitzen sehr langsam vor sich. Außerdem findet bei kleinerer Veränderung in der Orientierung der Elementarkriställchen keine oder fast keine neue Verwachsung der letzteren oder kein Zerfallen der bereits entstehenden Verwachsungen statt. Darum nämlich verändern sich bei unseren nicht zu lange Zeit dauernden Versuchen, bei welchen auch die Temperatur nicht sehr verändert ist, die Dimensionen der Elementarkriställchen des Skeletts und die Art und Weise ihres Verwachsens praktisch nicht. Es ist klar, daß der Habitus des Skeletts sich dabei um einen bestimmten solchen verändern wird.

Bei kleineren Veränderungen der Temperatur findet also eine Annäherung an den der neuen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand statt, aber nur bei den oberflächlich liegenden Bestandteilen des Systems, nämlich unter anderem durch Veränderung der festen Bindungen, die mit einer entsprechenden Veränderung der Orientierung der Elementarkriställchen zueinander verknüpft ist.

Nur bei längerem und höherem Erwärmen, bei welchem eine bedeutende Anzahl von neuen Verwachsungen der Elementarkriställchen erfolgt und bedeutende Veränderungen in den Dimensionen der Elementarkriställchen stattfinden, sind die Veränderungen des Habitus des Skeletts irreversibel. Diesen neuen Verwachsungen und neuen Dimensionen entspricht eine wesentlich neue Orientierung der Elementarkriställchen, damit das System dabei ein Gleichgewichtssystem ist.

Ich habe auch andere Beobachtungen gemacht[11]), die in Übereinstimmung mit der soeben entwickelten Erklärung stehen.

[9]) D. Balarew, Kolloid-Z. **99**, 157 (1942).
[10]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 182.
[11]) D. Balarew, Kolloid-Beih. **53**, 377 (1941).

Bei monatelangem Schütteln einer Suspension von Gipskristallpulvern in Wasser beobachtet man tatsächlich mikroskopisch ein einfaches Verwachsen der meisten einzelnen Kristallteilchen zu größeren Makrokristallen, aber man findet auch Kristallteilchen, die 0,7 μ Kantenlänge haben, und die in Form von amorphen Massen miteinander verwachsen sind. Diese Beobachtung zeigt, daß unregelmäßig verwachsene Kristallteilchen bzw. Elementarkriställchen als bestimmte Verwachsungskonglomerate innerhalb enger, streng bestimmter Bedingungen tatsächlich verhältnismäßig stabile Systeme vorstellen können.

Übrigens erhält meine Annahme, daß die Dimensionen und die Art und Weise des Verwachsens der Elementarkriställchen eines Verwachsungskonglomerates mit dem Bau und der Zusammensetzung seiner oberflächlich liegenden Bestandteile eng verknüpft sind, durch die in diesem Abschnitt beschriebenen Beobachtungen eine neue experimentelle Bestätigung. Es wurde direkt mikroskopisch beobachtet, daß sich bei einem Skelett-Realkristallsystem zur Einstellung der den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Gleichgewichtszustände die Orientierung der Elementarkriställchen verändert, wobei unbedingt gleichzeitig der Bau und die Zusammensetzung der oberflächlich liegenden Bestandteile der Realkristallsysteme entsprechend verändert werden muß.

Umkehrbare Veränderungen in dem Verhalten der amorphen Massen.

In einer meiner früheren Arbeiten[12]) habe ich festgestellt, daß sich die Adsorptionsfähigkeit des im Laboratorium dargestellten CaF_2, welches ein typisches Gel ist und nur durch ein Membranfilter abfiltriert werden kann, gegen bestimmte organische Farbstoffe umkehrbar verändert, falls man den getrockneten Niederschlag bei einer höheren und einer niedrigeren Temperatur nicht zu lange Zeit einigemal erwärmt. Falls das Erhitzen genügend lange Zeit dauert, verändert sich die Adsorptionsfähigkeit der erhitzten Präparate nicht mehr umkehrbar.

In diesem Falle haben wir ganz analoge Erscheinungen wie bei den soeben im vorherigen Abschnitt beschriebenen mit den Skeletten.

Die typische Gelmasse von CaF_2 stellt als Ganzes genommen kein Gleichgewichtssystem vor. Beim kurzen Erhitzen aber unter Erhalten der Dimensionen der Elementarkriställchen findet eine umkehrbare Veränderung in den oberflächlich liegenden Bestandteilen des Systems statt, bestehend aus einer Veränderung in der Art des Verwachsens der einzelnen Elementarkriställchen, Art der Verteilung der vorhandenen Verunreinigungen über die inneren Oberflächen des Systems usw. Diese Veränderungen bestimmen die beobachtete Umkehrbarkeit.

Bei längerem höherem Erhitzen finden außerdem an erster Stelle Veränderungen in der Anzahl der Berührungs- bzw. Verwachsungsstellen der Elementarkriställchen und an zweiter Stelle in den Dimensionen der Elementarkriställchen statt. Diese Veränderungen sind irreversibel.

Verringerung der Veränderungen in den oberflächlich liegenden Bestandteilen der Realkristallsysteme bei höherem und niedrigerem Erhitzen.

Je mehr ein Realkristallsystem als Ganzes genommen dem Gleichgewichtszustande entsprechend den vorliegenden Bedingungen näherkommt, desto kleiner müssen die Veränderungen in seinen oberflächlich liegenden Bestandteilen bei höheren und niedrigeren Erhitzungen sein. Und tatsächlich haben meine Untersuchungen gezeigt, daß man in den Fällen, bei denen die Bedingungen für eine solche schnelle Annäherung an den Gleichgewichtszustand günstig sind, eine Verminderung der Stufe der umkehrbaren Veränderung beobachtet.

1. Das durch K_2SO_4 verunreinigte $BaSO_4$-Präparat altert beim Erhitzen auf ca. 1000° meßbar schnell[13]), da bei dieser Temperatur das K_2SO_4 meßbar flüchtig ist[14]). Die bereits gefällten Elementarkriställchen von $BaSO_4$ werden nicht geschützt und die Dimensionen der letzteren können sich dabei entsprechend vergrößern. Dagegen altert ein durch $CaSO_4$ verunreinigtes $BaSO_4$-Präparat beim Erhitzen um dieselbe Temperatur praktisch nicht.

Darum beobachtet man im ersten Falle bei mehrmaligem Erhitzen ein Annähern des Ganges der Kurven: Emaniervermögen/Temperatur und keine im zweiten.

2. Die verschieden hoch erhitzten $CaCO_3$-Präparate verringern den Unterschied ihrer Adsorptionsfähigkeit gegen entsprechende organische Farbstoffe bei einem zweiten höheren und niedrigeren Erhitzen. Die für diese Versuche gebrauchten $CaCO_3$-Präparate enthalten Spuren von $CaCl_2$ als eine bei der Temperatur des Erhitzens meßbar flüchtige Verunreinigung, die die Vergrößerung der Dimension eines Elementarkriställchens auf Rechnung der anderen erlaubt[15]).

[12]) D. Balarew, Kolloid-Z. **92**, 189 (1940).

[13]) D. Balarew, Kolloid-Z. **88**, 161 (1939).

[14]) D. Balarew, Atti del X. Congr. internat. di Chemica Roma **1938** II, 103; N. Kolarow, Z. analyt. Chem. **122**, 399 (1941).

[15]) D. Balarew, Kolloid-Z. **90**, 294 (1940).

[16]) D. Balarew und N. Kolarow, Kolloid-Z. **88**, 288 (1939).

3. Der Unterschied zwischen der Lösungswärme der höher und niedriger erhitzten KCl- und KBr-Kristallpulver vermindert sich genügend, aber auch nach dreimaligem Erhitzen auf 300° und dreimaligem Erhitzen auf 500° bleibt dieser Unterschied meßbar[16]).

Ich habe im Zusammenhang mit der gestellten Frage folgende neue Untersuchungen ausgeführt.

4. Es wurde die Temperatur des Beginns des Grauglühens der mehrmals auf 400 und 650° 12 bis 18 Stunden lang erhitzten NaCl- und KCl-Pulver (vorläufig 6mal umkristallisiert) nach der bereits beschriebenen Methode[17]) bestimmt.

Tabelle III.

Temperatur der Erhitzung in Grad	T. B. G. in Grad für	
	KCl	NaCl
400	340	334
650°	351	294
400	330	320
650	335	304
400	—	—
650	328	318
400	328	310
650	328	310

Die in der Tabelle III angegebenen Ergebnisse zeigen, daß nach viermaligem solch höherem und niedrigerem Erhitzen der Unterschied zwischen der Temperatur des Beginns des Grauglühens verschwindet.

Ich muß die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß die im Punkt 3 dieses Abschnittes angegebenen Ergebnisse für Erhitzen auf 300 und 500°, für die im Punkt 4 angegebenen auf 400 und 650°, also gelten höhere Erhitzungen,

Das Fällen von Magnesiumoxalat- auf Kalziumoxalat-Kristallsystemen.

Bearbeitet mit N. Pandeliew und P. Tenew.

Ich habe festgestellt[18]), daß die alten und unverletzten Kristalle von Gips und Dinatriumphosphat, die aus größeren und besser orientierten Elementarkriställchen bestehen, die Auskristallisierung der Lösungen dieser Salze mit bestimmter Übersättigung nicht verursachen werden, während frische Realkristallsysteme derselben Salze, bestehend aus kleineren und zueinander unorientierten Elementarkriställchen, wie auch die verletzten alten Kristalle, entstanden z. B. beim Schlagen[19]), als Keime für die übersättigten Lösungen der eigenen Salze dienen können.

Bekanntlich kann man das Kalzium als Oxalat bei Anwesenheit von Magnesium quantitativ fällen, obgleich das Magnesiumoxalat recht wenig löslich ist. Diese Trennung ist möglich, da das Magnesiumoxalat stark übersättigte Lösungen gibt, anomal kleine Geschwindigkeit der spontanen und der linearen Auskristallisierung besitzt.

Es war interessant zu untersuchen, ob die alten und frischen bzw. die verletzten Kristallsysteme von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ auch ein verschiedenes Verhalten gegenüber den übersättigten Lösungen von $MgC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, also eines fremden Salzes, zeigen.

Es wurden zuerst Paare zu je zwei Bestimmungen von Kalzium als CaO ausgeführt bei im übrigen gleichen Bedingungen, nur wurden die gefällten Kristalle in der einen Probe nach bestimmter Zeit d. h. Stufe mit einem Glasstab verletzt, dann erfolgte nach bestimmter Zeit Stehenlassens das Abfiltrieren des Niederschlages, während bei der anderen Probe die unverletzten Niederschlagskristalle abfiltriert wurden, d. h. so, wie sie beim Prozeß des Fällens beim Sieden und Stehenlassen formiert sind.

Die $MgCl_2$-Lösung — gleiche Volumina bei jedem Paar von Bestimmungen — wurden immer 24 Stunden nach dem Fällen von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ nach Erkalten des ganzen Systems zugefügt.

Alle zum Fällen gebrauchten $CaCl_2$-Lösungen enthalten 10 ccm fast gesättigter NH_4Cl-Lösung.

Die Fällung wurde in Jenaer Gläsern von 300 ccm vorgenommen.

Das $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ bzw. CaO wurde bei allen unseren Bestimmungen bei einer allmählichen Erhöhung der Temperatur 5 Minuten lang auf 1050—1060° erhitzt.

Sieben Paare solcher Bestimmungen haben gezeigt, daß sich das Gewicht von CaO außer mit der Vergrößerung der Konzentration des $Mg^{\cdot\cdot}$ und der Verlängerung (bis zur bestimmten Grenze) der Zeit des Stehenlassens des ganzen Systems nach dem Zufügen von $MgCl_2$-Lösungen tatsächlich noch mit der Stufe der Verletzung der bereits formierten $CaC_2O_4 \cdot H_2O$-Kristallmassen vergrößert. Die größte Vergrößerung bei dieser Art unserer Bestimmungen erreicht: 0,2621 g Auswaage als CaO für die verletzten Kristallmassen und 0,2425 g Auswaage als CaO für die unverletzten. Bei diesen Paaren von Bestimmungen erreicht also die Vergrößerung des Gewichtes des CaO dank der Verletzung ca. 8 Proz.

Es wurden ferner noch folgende Arten von Versuchen gemacht.

[17]) D. Balarew, Kolloid-Z. **99**, 291 (1942).
[18]) D. Balarew, Kolloid-Z. **101**, 47 (1942).
[19]) D. Balarew, Mh. Chem. **71**, 476 (1937); Z. Kristallogr. (A) **100**, 467 (1938); **101**, 156 (1939); **103**, 186 (1941); **104**, 228 (1942).

In Übereinstimmung mit einigen meiner früheren Ergebnisse[20]) müßten sich jeweils zwei sich miteinander nicht orientiert berührende Kriställchen an der Stelle ihrer Berührung und genügend weit von diesen Stellen wie frische verhalten, in dem Sinne, daß diese Kriställchen bzw. die Stelle ihrer Berührung und deren Umgebung eine Auskristallisierung von mehr $Mg_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ verursachen, als die frei-schwimmenden und die frei auf dem Boden des Glasgefäßes liegenden.

Nach Ausführung des Fällens des Kalziums unter gleichen Bedingungen beim Sieden, Stehenlassen von 24 Stunden bei 80°, Abkühlen auf Zimmertemperatur und Zufügen von 15 oder 30 ccm $MgCl_2$-Lösung (100 ccm dieser Lösung enthält 1,6 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$) wurde das eine System (mit einem Volumen von 300 ccm) in ein Kristallisationsgefäß mit 30 cm Durchmesser, das andere in ein konusförmiges Gefäß gegossen. In dem ersten Gefäß waren die Niederschlagsteilchen verhältnismäßig regelmäßig und entfernt voneinander auf dem Boden des Gefäßes verteilt, in dem zweiten waren dieselben in einem Raum von ca. 1 ccm zusammengefaßt und also möglichst im kleinsten Raum nach allen möglichen Weisen, vorwiegend unorientiert zueinander berührt. Die Ergebnisse waren:

im Kristallisationsgefäß	0,2010 g	0,2068 g CaO
im konusförmigen Gefäß	0,2420 g	0,2287 g CaO

Bei diesen Versuchen ist also ein Unterschied in dem Gewicht des CaO in den beiden Arten von Gefäßen bis zu 20 Proz. erreicht.

Vielleicht wird die quantitative Fällung des Kalziums als Kalziumoxalat in Anwesenheit von Magnesium in breiteren Grenzen von Bedingungen möglich, falls man den Prozeß des Fällens in Gefäßen mit breiterem Boden ausführt.

Allgemeine Deutung der erhaltenen Ergebnisse.

Die in dieser Arbeit angegebenen experimentellen Ergebnisse haben folgende Beziehung zu den allgemeinen Grundlagen meiner Theorie bzw. folgenden Sinn allgemeinen Charakters.

1. Bis jetzt untersucht man die Reaktionen: Fest-Gas bzw. Fest-Flüssig, wie auch in den meisten Fällen die Adsorption: Fest-Gas bzw. Fest-Flüssig vom Standpunkte klassischer Annahme aus, nämlich, daß die festen Systeme nur Kristallgitter besitzen. Durch meine Untersuchungen über die Reaktion: Ag-Plättchen/J_2-Dämpfe, speziell angegeben in der vorliegenden Mitteilung, konnte ich nochmals zeigen, daß die Reaktion in diesem Falle von den oberflächlich liegenden Bestandteilen der Realkristallsysteme aus beginnt, und daß also auch das typisch chemische Verhalten der Kristallsysteme in Zukunft vom Standpunkte ihres Baues als Realkristallsystem untersucht werden muß.

2. Viele meiner in meinen früheren Arbeiten angegebenen Ergebnisse haben mich veranlaßt anzunehmen, daß beim Erhitzen eines z. B. bei gewöhnlicher Temperatur gefällten $CaCO_3$-Kristallpulvers ein Prozeß der Rekristallisation beginnt, durch den sich das System dem der höheren Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustande nähert. Durch unsere neuen Beobachtungen über die Veränderung des Habitus der $BaSO_4$-Skelette konnten wir die in Frage kommende Rekristallisation direkt mikroskopisch beobachten.

Dabei kann man aus unseren Beobachtungen schließen, daß der Prozeß der Rekristallisation bei höherem Erhitzen (z. B. auf 400°) zu sehr verschiedenen Verwachsungsmöglichkeiten der Elementarkriställchen geführt werden kann. Falls bei einem Erhitzen z. B. von Zimmertemperatur bis zu 35° mikroskopisch beobachtete Veränderungen in dem Habitus der $BaSO_4$-Verwachsungskonglomerate stattfinden, so muß bei einer weiteren allmählichen Erhöhung der Temperatur (z. B. bis zu 700°) der Prozeß der Rekristallisation bis zu vollkommen neuem Verwachsen führen, wobei auch die Dimensionen der Elementarkriställchen entsprechend vergrößert sein werden. Der Prozeß der Rekristallisation wird dabei von einer bedeutenden Verstellung der Teile des Systems begleitet.

3. Es wurden zwei neue Beweise gefunden, daß bestimmte Veränderungen in einem Realkristallsystem um einen Gleichgewichtszustand herum verlaufen. Diese neuen Beweise sind um so wertvoller, da es sich in dem einen Falle um eine mikroskopisch, also direkt beobachtete Veränderung, im zweiten Falle um eine rein physikalische Eigenschaft, die Farbe der Realkristallsysteme, handelt.

4. Alle von mir in den letzten drei Jahren gefundenen Beweise, daß der disperse Bau der Realkristallsysteme thermodynamische Grundlagen hat, verteilen sich auf zwei Gruppen.

Durch die erste Gruppe[21]) beweise ich experimentell, daß die Kurve: Korngröße/Löslichkeit bzw. die Kurve: Korngröße/Dampfspannung ein Minimum besitzt, welches aber bei verschiedenen Kantenlängen der freien (z. B. schwimmenden) und der verwachsenen Elementarkriställchen genügend verschieden liegt, nämlich im ersten Falle um 0,1 μ, im zweiten um 1—2 μ herum. Das sind

[20]) D. Balarew, Mh. Chem. **71**, 476 (1937); Z. Kristallogr. (A) **100**, 467 (1938); **101**, 156 (1939); **103**, 186 (1941); **104**, 228 (1942).

[21]) D. Balarew, Kolloid-Z. **96**, 19; **97**, 300 (1941).

direkte Beweise meiner Annahme über die Unvermeidlichkeit eines dispersen Baues und über die Dimensionen, bei welchen der Gleichgewichtszustand liegt.

Durch die zweite Gruppe beweise ich, daß eine Reihe von Veränderungen bei entsprechender Variation der Bedingungen umkehrbar verlaufen. Da die Umkehrbarkeit der sicherste Beweis des Gleichgewichtscharakters entsprechender Veränderungen ist, so sind diese Beweise auch zweifellos richtig.

Die in dieser Arbeit diskutierten älteren und berichteten neuen Ergebnisse über die Verringerung des Unterschiedes zwischen dem verschiedenen Verhalten der höher und niedriger erhitzten Realkristallsysteme bei mehrmaligem Erhitzen bekräftigen nochmals meine Annahme, daß sich bei nicht zu langem und nicht zu hohem Erhitzen eines Realkristallsystems zuerst ein Gleichgewichtszustand nur oder genauer fast nur zwischen ihren oberflächlich liegenden Bestandteilen realisiert. Nur bei längerem und höherem Erhitzen, also beim Vorhandensein einer Möglichkeit zu entsprechend schnellem und bedeutendem Aufwachsen mancher, vorwiegend größerer Elementarkriställchen auf Rechnung der anderen, findet eine Annäherung der Realkristallsysteme als Ganzes genommen an den den vorliegenden Bedingungen entsprechenden Gleichgewichtszustand statt.

Die beiden Grenzfälle der Annäherung an den Gleichgewichtszustand unterscheiden sich also dadurch, daß nur im zweiten das System die Gleichgewichtsdimensionen seiner Elementarkriställchen besitzt, d. h. Dimensionen, die sich bei Variation der Bedingungen entsprechend umkehrbar verändern. Diese reversible Veränderung zusammen mit der umkehrbaren Veränderung der oberflächlich liegenden Bestandteile bestimmt den wahren, endlichen Gleichgewichtszustand des Systems als Ganzes genommen. Das Erreichen dieses Gleichgewichtszustandes und die Veränderungen um ihn herum sind aber weit unterhalb der Schmelztemperatur bzw. weit unterhalb der Temperatur der meßbaren Erweichung der oberflächlich liegenden Bestandteile des Systems nach klaren und bekannten Ursachen nur in der Natur bei geologisch langen Zeiten möglich.

5. Es wurde gezeigt, daß der Bau eines Realkristallsystemes im weitesten Sinne des Wortes von Bedeutung ist bei der Auskristallisierung der Salze aus einer übersättigten Lösung, im Falle daß von den beiden Salzen das eine, das als Keim dient, und das andere, welches in übersättigter Lösung gelöst ist, keine Mischkristalle bilden und diese ferner in ihrem Kristallgitter ganz verschieden sind.

Zusammenfassung.

Es wurden neue Beweise meiner Theorie über den Bau der Realkristallsysteme gefunden, nämlich

durch Verfolgung der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen verschieden hoch und verschieden lange erhitzten Ag-Plättchen und J_2-Dämpfen;

durch Feststellen, daß sich die Farbe mancher Mischkristalle und die Formen der Skelette von $BaSO_4$ bei deren Erhitzen auf eine höhere und eine niedrigere Temperatur umkehrbar verändern;

durch Verfolgung der Verringerung des Unterschiedes in dem Verhalten eines Realkristallsystems bei mehrmaligem Erhitzen bei einer höheren und niedrigeren Temperatur und

durch Feststellen, daß die verletzten bzw. sich unorientiert berührenden Kristallteilchen eines Salzes ein anderes Verhalten zeigen als die unverletzten bzw. sich nicht berührenden in bezug auf Auslösung der Kristallisation einer übersättigten Lösung durch ein anderes Salz.

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G., Berlin.

Ein elektrischer Kernfäller zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate.

Von G. Riedel (Berlin).

(Eingegangen am 27. Februar 1943)

I. Die Aufgaben des Kernfällers.

Das atmosphärische Aerosol und die zusätzlichen industriellen und anderweitigen Luftverunreinigungen kolloider Größe sind bisher nur auf indirektem Wege erfaßt worden. In der Klimatologie kennt man zwei Meßverfahren, die Kern- und die Ionenzählung. Bei der Kernzählung bedient man sich der Fähigkeit der kleinen Teilchen, als Kondensationskerne zu wirken, indem man in einem mit der Luftprobe gefüllten und dann dilatierten Raum die durch die damit verbundene Abkühlung entstehenden Kondensationströpfchen niederschlägt und auszählt [Scholz[1])]. Bei der Ionenzählung aber benutzt man den Spannungsabfall in einem Kondensator, der durch entgegengesetzt geladene sich anlagernde Teilchen herbeigeführt wird, um daraus auf die Zahl der Teilchen

[1]) J. Scholz, Z. Instrumentenkunde **51**, 505 (1931); J. Aitken, Collected Scintific Papers of —, von C. Knott, Univ. Press. (Cambridge 1932).

zu schließen [Israel[2])]. Außerdem wird in Laboratoriumsversuchen das Tyndall-Phänomen der zu untersuchenden Teilchen zur ultramikroskopischen Betrachtung verwandt [Siedentopf und Zsigmondy[3])]. Über die Auszählung und einige Angaben über Größe und Ladung der Teilchen hinaus war es jedoch bisher nicht möglich, diese kolloiden Luftbeimengungen näher kennenzulernen. Erst das Auflösungsvermögen des Übermikroskops [v. Borries und E. Ruska[4])] erlaubt jetzt eine unmittelbare Betrachtung kolloider Größen und bietet zugleich mittels des hier zu beschreibenden elektrischen Kernfällers die Möglichkeit zu quantitativen Bestimmungen [G. Riedel und H. Ruska[5])]. Es ist nur nötig, die betreffenden Teilchen auf die Objektträger des Übermikroskops aufzubringen. Ob alle Teilchen im Übermikroskop sichtbar gemacht werden können, hängt außer von ihrer Größe davon ab, ob sie gegen die Einwirkungen des Vakuums und der Elektronenbestrahlung völlig beständig oder nur noch als Spuren zu sehen sind, oder ob sie sich ohne Hinterlassung von Spuren verflüchtigen. Trotz dieser Einschränkung wird die Kenntnis des Aerosols durch die mit der Apparatur möglichen Untersuchungen beträchtlich erweitert, zumal wenn man berücksichtigt, daß es neuerdings möglich ist, am Objekt im Übermikroskop mäßige Gasdrucke zuzulassen [E. Ruska[6])]. Außerdem besthet die Möglichkeit, Lösungen oder Pulver und deren Emulsionen oder Suspensionen, die dazu feinst zerstäubt werden, in abgeschlossenen kleinsten Mengen zu untersuchen. Letzteres wurde schon für einen Spezialfall angewandt und ausgewertet [G. Riedel und H. Ruska[7])].

[2]) H. Israel, Beitr. Geophys. **23**, 144 (1929); **26**, 283 (1930); K. Kähler, ibid. **27**, 226 (1930); O. Mathias, ibid. **27**, 360 (1930); H. Köhler; ibid. **29**, 168 (1931); J. Scholz, ibid. **29**, 226 (1931).

[3]) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. Physik (4) **10**, 1 (1903).

[4]) B. v. Borries und E. Ruska, Erg. exakt. Naturwiss. **19**, 237 (1940).

[5]) G. Riedel u. H. Ruska, Kolloid-Z. **96**, 86 (1941).

[6]) E. Ruska, Kolloid-Z. **100**, 212 (1942).

[7]) Siehe Fußnote 5.

II. Die Ausführung des Kernfällers.

Bei der Präparateherstellung bietet die geringe Masse der Einzelteilchen die Hauptschwierigkeit. Man muß daher auf eine Ausfällung oder ein Ausfallen der Teilchen durch ihre eigene Schwerkraft verzichten und andere Kräfte wirksam werden lassen. Als geeignet zeigte sich die Ausfällung im elektrischen und im thermischen Feld. Für letztere befindet sich ein Gerät in Entwicklung, während für die erstere der hier zu beschreibende Kernfäller gebaut wurde. Den ersten Teil seines Namens erhielt das Gerät in Angleichung an seinen Vorgänger, den Scholzschen Kernzähler, der die Teilchen annähernd der gleichen Größenordnung mit Hilfe der Kondensation an die „Kerne" zu zählen gestattet.

Fig. 1 und 2 zeigen die Ausführung des elektrischen Kernfällers. Das elektrische Feld, das von der zu untersuchenden Luft durchströmt wird, bilden zwei konzentrische Zylinderflächen a und b. Gegenüber einem Plattenkondensator hat dieser Röhrenkondensator neben der gleichmäßigen Ladungsverteilung den Vorteil, daß lange Isolierungsflächen, die einen Plattenkondensator

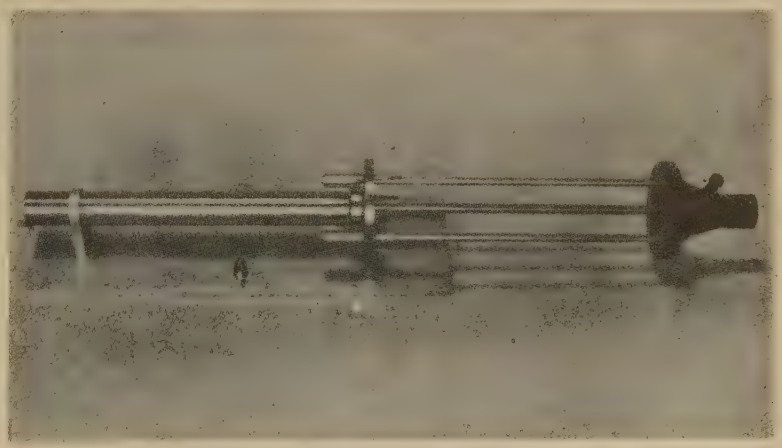


Fig. 1. Ansicht des Kernfällers (geöffnet).

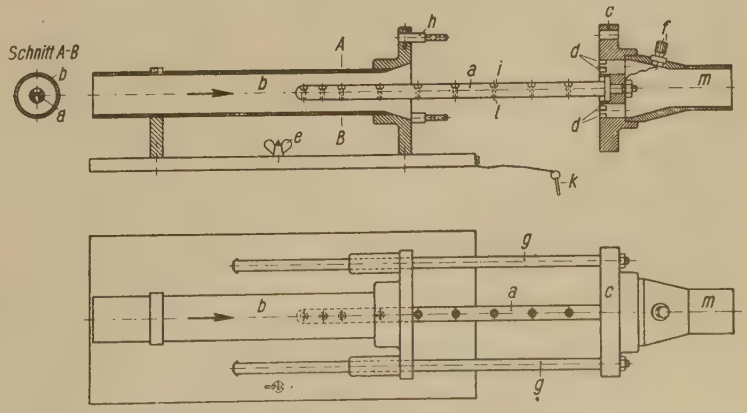


Fig. 2. Schnitt und Aufsicht des Kernfällers (geöffnet).

zur Luftdurchführung seitlich begrenzen müßten, vermieden werden. Da in der Apparatur oft mit Tröpfchen leitender Flüssigkeiten gearbeitet wird, die sich auch an den Isolationswänden niederschlagen, käme es an diesen leicht zu einem Stromfluß, der das Feld wesentlich stören und die Spannung senken würde. Die nicht zu umgehende Verbindung zwischen den beiden Zylindern a und b des Röhrenkondensators, die schon allein für die Zentrierung erforderlich ist, wurde an demjenigen Ende des Kondensators angebracht, an dem die meisten Tröpfchen bereits ausgefallen sind (die Durchströmungsrichtung ist durch den Pfeil gekennzeichnet). Weiter wurde der Kriechweg zwischen den beiden Zylindern a und b längs des Verbindungsstückes c durch tiefe Einrillungen d wesentlich vergrößert. Durch diese Konstruktionsbesonderheiten kann mit dem Kernfäller eine Spannung bis zu 5000 V gehalten werden. Die erforderliche Gleichspannung wird einem dazugehörigen Aggregat entnommen und an die Klemmen e (Erde) und f (+ oder —) geführt. Im Gegensatz zu den Kondensatoren der Ionenzähler, die in genauer Zentrierung fixiert sind, muß der Innenzylinder a des Kernfällers ausziehbar sein, damit man auf ihm die Objektträger des Übermikroskopes auflegen kann. Dazu wurde eine beiderseitige Führung g außerhalb des Kondensators angebracht, die ohne Erschütterung ein Aus- und Einschieben gewährleistet. Die Paßschrauben h stellen beim Schließen jeweils die Zentrierung der beiden Zylinder a und b wieder her. Um das Feld durch die eingebrachten Objektträger nicht unnötig zu stören, wurden die Bohrungen i oben am inneren Zylinder a angebracht, in die die Objektträger genau hineinpassen und aus denen sie mit Hilfe eines Stiftes k durch eine feine Bohrung l von unten her herausgeschoben werden können. Um quantitative Auswertungen zu ermöglichen, wurden die Bohrungen in gleichen Abständen über den ganzen Zylinder verteilt. Die erste Bohrung liegt direkt hinter dem zur Vermeidung von Spitzenentladungen und Turbulenzströmungen abgerundeten vorderen Ende des Zylinders a. Da die Dichte des Niederschlages vorn meist sehr groß ist, wurde zwischen der ersten und zweiten noch eine weitere Bohrung angebracht. Zur Vermeidung von Druckänderungen bleibt der Querschnitt der Luftführung im Kernfäller, und zwar summenmäßig auch innerhalb des Verbindungsstückes c gleich. Die Länge des Kernfällers ist statisch begrenzt wegen der genauen Zentrierung. Wenn eine längere Feldstrecke benötigt wird, können ohne Schwierigkeit mehrere Kernfäller hintereinander verwandt werden, deren Eintritts- und Austrittsrohre wegen der gleichen Durchmesser aneinanderpassen. Da häufig Nebel chemisch aggressiver Substanzen untersucht werden, wurde der aus einem Präzisionsstahlrohr bestehende äußere Zylinder b innen und der aus Silberstahl bestehende innere Zylinder a

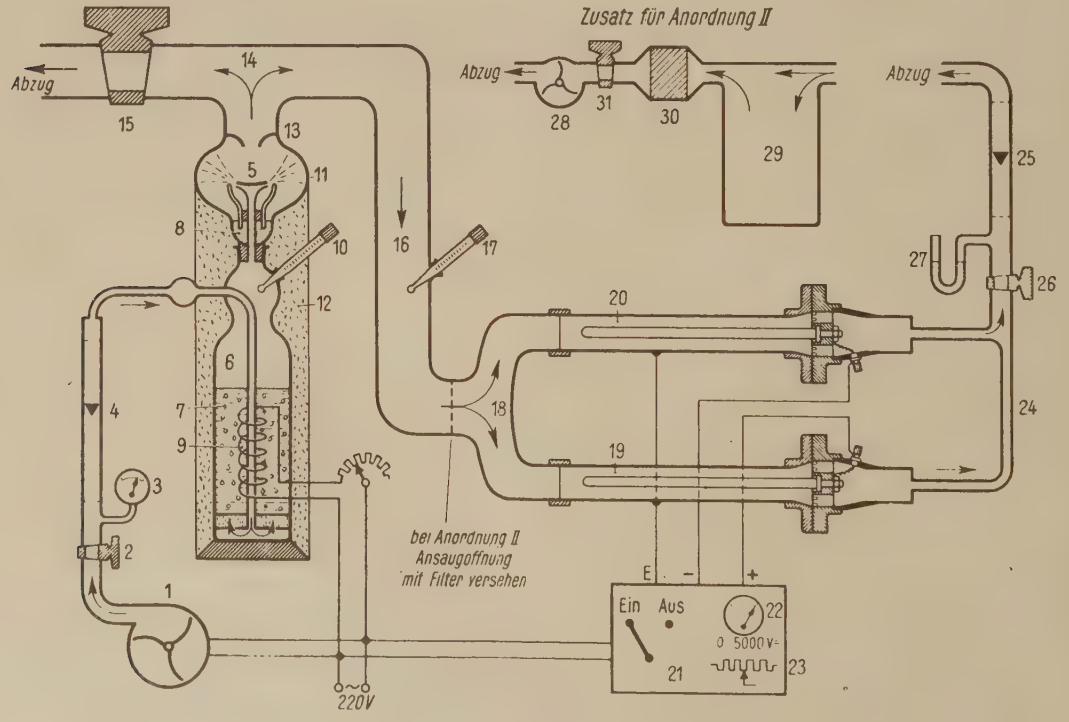


Fig. 3. Schema des Versuchsaufbaus.

außen vergoldet. Das Verbindungsstück c zwischen beiden Zylindern und das daran befindliche Austrittsrohr m sind aus Isolierstoff gefertigt.

III. Die Zusatzeinrichtung.

Zum Gebrauch des Kernfällers erwies es sich als zweckmäßig, die einzelnen Zusatzteile für die Luftführung und eine etwaige Zerstäubung des Untersuchungsmaterials zum Kernfäller passend herzustellen, und zwar möglichst aus Glas, um die gesamte Apparatur vor jeder Untersuchung gründlich reinigen zu können. Saug- und Druckpumpe oder Druckluftflasche und Rotameter werden in der handelsüblichen Ausführung verwandt. Die Fig. 3 zeigt die Zusammenstellung aller zu den Versuchen benötigten Teile.

a) Künstliches Aerosol mit kurzer Verweilzeit. Durch die Druckluftpumpe 1 oder eine Preßluftflasche wird möglichst saubere Luft in die Apparatur geblasen. Mit dem Hahn 2 werden nach dem Manometer 3 ca. 2 atü eingestellt. Das weiter von der Luft durchströmte Rotameter 4 zeigt die sich ergebende Luftmenge an, die bei bestimmtem gegebenem Druck nicht geregelt werden kann, da sie von dem Widerstand der Zerstäuberdüsen 5 abhängig ist. Nun gelangt die Luft in die Waschflasche 6, deren Waschflüssigkeit 7 gleich dem Lösungsmittel der zu untersuchenden Substanz 8 ist und mit einer Heizschlange 9 aufgeheizt werden kann. Im oberen Luftraum der Waschflasche ist das Thermometer 10 eingepaßt und der dem Wiesbadener Doppelinhalator ähnelnde Glaszerstäuber 11 eingelassen. Waschflasche und Zerstäuber befinden sich in einer wärmeisolierenden Umhüllung 12. Beim Austritt aus dem Zerstäuber passiert die Luft den Tropfenabscheider 13 und tritt in das T-Rohr 14 ein, dessen Querschnitt gleich dem der folgenden Rohre bzw. dem doppelten Querschnitt des Kernfällers ist. Da für den Luftdurchgang durch die Kernfäller nur sehr wenig Luft benötigt wird, läßt man aus Hahn 15 die überflüssige Luft in den Abzug entweichen und regelt damit grob den Luftdurchgang durch die Kernfäller. In dem Verweilrohr 16, dessen verschieden gewählte Länge bei der gleichen Luftgeschwindigkeit in der ganzen Apparatur die Dauer des Verweilens bedingt, nimmt die mit dem künstlichen Aerosol versehene Luft die erforderliche homogene Verteilung an. Ihre Temperatur wird am Thermometer 17 abgelesen. Im T-Rohr 18 verteilt sie sich auf die beiden entgegengesetzt geladenen Kernfäller 19 und 20, deren Spannung von dem Gleichstromaggregat 21 bis zu mindestens 5000 V geliefert und nach dem Voltmeter 22 mit dem Widerstand 23 eingestellt wird. Hinter den Kernfällern wird die Luft wieder in dem Rohr 24 vereinigt und, ehe sie in den Abzug ausbläst, zur Mengenmessung durch das Rotameter 25 geführt, vor dem sich der Feineinstellungshahn 26 und ein kleines Glasmanometer 27 befindet.

b) Künstliches Aerosol mit langer Verweilzeit und atmosphärisches Aerosol. Da bei Versuchen mit langer Verweilzeit die Zerstäubung mit einer Schlickschen saugenden Wirbelstromdüse frei in den Raum oder ganz im Freien erfolgen muß, kann man den Druck der Zerstäuberluft schwer zur Erzeugung eines gleichmäßigen Luftdurchganges durch die Kernfäller verwenden. Es ist daher nötig, die Saugpumpe 28 anzuschließen. Die zu untersuchende Luft wird also durch das T-Rohr 18, vor dem sich ein Filter für grobdisperse Teilchen befindet, frei angesaugt. Nachdem sie die Kernfäller und das Rotameter passiert hat, gelangt sie in einen größeren Windkessel 29, der die Druckschwankungen der Saugpumpe 28 ausgleicht. Das Spezialfilter 30 ist nur bei der Verwendung sehr schädlicher Stoffe erforderlich. Hahn 31 dient zur Grobregelung der angesaugten Luftmenge. Die aus der Saugpumpe 28 austretende Luft wird in den Abzug geführt.

Die gleiche Anordnung der Apparatur gilt auch für die Untersuchung des atmosphärischen Aerosols.

IV. Eigenarten der Apparatur.

Da bei langer Verweilzeit zur Einschränkung von Wandeffekten ein Raum von mindestens 10 m³ Inhalt und damit auch die zu zerstäubende Substanz in höherer Dosis benötigt wird, arbeitet man gewöhnlich zuerst mit kurzer Verweilzeit, vor allem, wenn nur kleine Substanzmengen zur Verfügung stehen. Ein Nachteil des dabei verwendeten Glaszerstäubers liegt darin, daß er durch die Prallwand, auf die die größeren Tröpfchen aufprallen und von der sie wieder zur Flüssigkeit zurückfließen, eine Auswahl trifft, wenn es sich um Suspensionen von z. T. größeren Teilchen handelt. Es treten dann letztere im Verhältnis zu den kleineren in weit geringerer Menge in der Luft auf. Erst bei den Raumversuchen fällt diese Fehlerquelle weg, da die Schlickdüse ohne Auswahl alles feinst zerstäubt. Wegen der von ihr benötigten großen Luftmenge ist sie jedoch für den Versuch mit kurzer Verweilzeit nicht zu gebrauchen. Gleiche Düsen kleinerer Dimensionen gibt es noch nicht.

Weiter muß man bei dem Glaszerstäuber die Vorgänge, die sich bei der Zerstäubung oberflächenaktiver Substanzen zeigen, beobachten und bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigen, da etwaige Schaumbildung zu Konzen-

trationsänderungen führt. Eine Änderung der Konzentration tritt auch ein, wenn das Lösungsmittel im Zerstäuber verdunstet. Da ein Teil der zerstäubten Flüssigkeit immer wieder zurückfließt, nachdem er einer erhöhten Verdunstung durch den hohen Dampfdruck der stark gekrümmten Oberfläche der kleinen Tröpfchen ausgesetzt war, erhöht sich die Konzentration während der Versuchsdauer kontinuierlich. Um das zu vermeiden, wurde die heizbare Waschflasche verwandt, die die Luft mit dem Dampf der Waschflüssigkeit sättigt. Wenn die wärmeisolierte Zuleitung zum Zerstäuber ein Beibehalten der Sättigung der Luft mit dem Lösungsmittel gewährleistet, kann im Zerstäuber keine zusätzliche Verdunstung mehr stattfinden, und der Fehler ist behoben.

Eine weitere Schwierigkeit bot die Ermittlung der relativen Feuchte im Verweilrohr, d. h. kurz vor der Ausfällung. Eine psychrometrische Differenz läßt sich bei der geringen Luftbewegung von wenigen Zentimetern pro Sekunde schlecht feststellen. Es wurde daher zu einem anderen Hilfsmittel gegriffen, das zugleich auch noch eine willkürliche Einstellung der relativen Feuchte erlaubt. Da die Wärmeisolation der gesamten Apparatur zu große Umstände macht, wird diese unisoliert der Zimmertemperatur ausgesetzt. Sie gleicht sich ihr zusammen mit der in ihr befindlichen Luft weitgehend an. Das Thermometer im Verweilrohr erlaubt die genaue Ablesung der sich so ergebenden Versuchslufttemperatur. Die relative Feuchte aber läßt sich aus der Taupunkttemperatur der Versuchsluft errechnen, die man an dem Thermometer abliest, das sich vor dem Zerstäuber in der einzublasenden dampfgesättigten Luft befindet. Um den Taupunkt für die Feuchteänderung zu regeln, muß die Waschflüssigkeit der Waschflasche erhitzt werden. Die Feuchtemessung bei den Versuchen in größeren Räumen und im Freien erfolgt in der Nähe der Ansaugstelle mit dem Aßmannschen Aspirationspsychrometer.

Das Abfiltern der grobdispersen Teilchen bei Raum- und Freiluftversuchen erwies sich deshalb als notwendig, weil grobe Teilchen leicht die Objektträger verschmutzen und das elektrische Feld stören.

Die gleichzeitige Benutzung der zwei entgegengesetzt geladenen Kernfäller erlaubt die Erfassung sowohl der negativ als auch der positiv geladenen Teilchen bei nur einem Versuch.

Da häufig z. T. sehr schädliche Stoffe untersucht werden, ist nochmals darauf hinzuweisen, daß die gesamte Apparatur stets luftdicht zu halten ist und nach jedem Versuch gründlich gesäubert werden muß. Die Säuberung vor dem Versuch wird dadurch nicht hinfällig, da diese ja der Entfernung von Staub dient, der sich während der Zwischenzeit abgelagert hat.

V. Anwendungsmöglichkeiten.

Wie schon in den vorhergehenden Abschnitten erwähnt wurde, kann man die Apparatur für das natürliche Aerosol und künstliche Aerosole bestimmter Verweilzeit anwenden. Da sich nun ersteres aus den verschiedensten Arten von Luftverunreinigungen zusammensetzt, deren Form noch nicht bekannt ist, oder sich höchstens nur vermuten läßt, muß man zuerst zu den künstlichen Aerosolen greifen, um durch diese allmählich in die Vielgestalt dieser kleinsten Teilchen einzudringen. Durch beigegebene Testsubstanzen, die quantitative Angaben ermöglichen, können die Teilchen auf ihr Verhalten bei verschieden langem Verweilen in bestimmten Luftkörpern geprüft werden. Außerdem kann man durch die Testsubstanzen quantitativ die Zusammensetzung der zerstäubten Lösung ermitteln.

Da es sich bei den einzelnen Teilchen immer um in sich abgeschlossene kleinste Mengen handelt, treten zuweilen auch Änderungen im Verhalten bei der Kristallisation u. a. gegenüber größeren Substanzmengen auf.

Das Verfahren birgt also für viele Zweige der Chemie und Biologie neuartige Untersuchungsmöglichkeiten, und zwar vor allem an Stellen, wo man mit den bisherigen Verfahren nicht weiterkommt. Sobald sich die Kenntnis über das Verhalten und die Form der Teilchen noch etwas erweitert hat, findet auch die Klimatologie und die Lufthygiene in der Untersuchung des natürlichen Aerosols ein dankbares Arbeitsgebiet.

Herrn Dipl.-Ing. H. Diebold ist der Verfasser für die konstruktive Gestaltung des Kernfällers sehr zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Für die Erzeugung von Aerosolpräparaten für das Übermikroskop wird eine besondere Vorrichtung beschrieben. Der Hauptteil des Gerätes ist der elektrische Kernfäller, in dessen elektrischem Feld die Teilchenausfällung sowohl für qualitative als auch für quantitative Untersuchungen durchgeführt wird. Die Anwendungsmöglichkeiten liegen außer auf dem Gebiet der Klimatologie und Lufthygiene auch noch auf dem der Chemie und der Biologie, da die beschriebene Form der Objektherstellung von störenden Zufälligkeiten anderer Aufbringungsverfahren unabhängig macht.

Aus dem Hauptlaboratorium der Vedag, Ver. Dachpappenfabriken A. G., Schkeuditz.

Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, II.

Auswahl und Untersuchung mineralischer Zusatzstoffe.

Von H. Walther (Leipzig-Schkeuditz). (Eingegangen am 12. März 1943)

Die Untersuchungen des I. Berichtes über die stabilisierende Wirkung von Mineralpulvern auf Bitumen und verwandte Stoffe[1]) waren auf einige wenige, häufig benutzte Mineralmehle beschränkt. Zur Ableitung allgemeinerer Gesetzmäßigkeiten ist es notwendig, den Kreis der untersuchten Stoffe zu erweitern und die Untersuchungsmethoden zu verfeinern. Für die folgenden Prüfungen wurden deshalb eine größere Reihe nach chemischer Zusammensetzung und mineralogischem Habitus möglichst verschiedener Mineralmehle ausgewählt, wie sie in großem Umfange zur Herstellung bituminöser Mischungen verwendet werden. Für ihre Auswahl war weiter maßgebend, nicht nur Pulver verschiedenen Dispersitätsgrades sondern auch möglichst verschiedener Kornform zu prüfen. Von den meist aus Waggonladungen entnommenen Proben wurde im Interesse größerer Gleichmäßigkeit nur der Anteil unter 0,09 mm für die Prüfungen verwendet, der mengenmäßig mit 95—98 Proz. den Hauptanteil darstellt.

Es erschien zunächst nicht möglich, die ausgewählten 9 Mineralpulver nach irgendwelchen Gesichtspunkten zu gruppieren, etwa nach der mikroskopisch festgestellten Kornform, der Kornverteilung u. ä. Es erwies sich jedoch, daß ein einfach und sicher reproduzierbares Merkmal durch das Schüttvolumen gebildet wird, das angibt, welchen Bruchteil eines bestimmten Volumens das lose eingeschüttete, also nicht durch Rütteln verdichtete Pulver einnimmt. Mit abnehmendem Schüttvolumen ordnen sich die untersuchten Mineralmehle nach folgender Reihe, die auch ziemlich genau der praktisch festgestellten Stabilisierungswirkung entspricht:

1. Basaltmehl (Linz/Rhein).
2. Quarzmehl.
3. Kalkmehl.
4. Schiefermehl (Thüringer Wald).
5. Filit-Glimmermehl (Glimmerschiefer-Phyllit Erzgebirge).
6. Kaolinmehl.
7. Asbestine (Fichtelgebirge).
8. Mikroasbest*) (Burgenland).
9. Kieselgur.

*) Die Bezeichnung „Mikroasbest" ist unter Nr. 522590 als Warenzeichen geschützt.

An diesen Mineralmehlen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

a) Mikroskopische Prüfung.
b) Spez. Gewicht, Schütt- und Rüttelgewicht, Schütt- und Rüttelvolumen.
c) Sedimentationsanalyse nach Andreasen, Berechnung der spezifischen Oberfläche.
d) Direkte Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

a) Mikroskopische Prüfung.

Die gleich stark vergrößerten Mikroaufnahmen Fig. 1—9 zeigen neben der durchschnittlichen Korngröße und Kornverteilung vor allem die verschiedene Kornform. Aus ihnen ergibt sich im einzelnen:

Basaltmehl: Korpuskulare Teilchen, sehr unstetige Kornverteilung mit relativ hohem Anteil an gröberem Korn.

Quarzmehl: Ziemlich unstetige Kornverteilung mit deutlichem Anteil an groben Körnern und wenig Staub. Die splittrigen Teilchen zeigen im allgemeinen keine Blättchenform, wie aus der Aufnahme entnommen werden könnte, die ja nur die Projektion des Pulvers darstellt, sondern in der Mehrzahl ebenfalls korpuskularen Habitus, wie aus direkten mikroskopischen Messungen hervorgeht.

Kalkmehl: Praktisch isodimensionale Partikeln mit ziemlich stetiger Kornverteilung und relativ hohem Anteil an Feinkorn.

Schiefermehl: Blättchenförmiges Mineralpulver; mit abnehmendem Korndurchmesser verliert sich der lamellare Charakter.

Filitglimmermehl: Teilchenform und -größe ähnlich wie bei Schiefermehl. Die Blättchenstruktur ist aber deutlicher ausgeprägt, wie weniger die Mikroaufnahme als die mikroskopische Dickenmessung ergibt.

Kaolinmehl: Ziemlich unstetige Kornverteilung mit sehr hohem Anteil an Feinkorn.

Asbestine: Gemisch aus korpuskularen, lamellaren und fibrillaren Teilchen.

Mikroasbest: Hauptsächlich fibrillare Teilchen mit Längen von etwa 120—10 μ und Dicken von etwa 20—0,2 μ.

Kieselgur: Charakteristische Mischung aus fibrillaren und kugelförmigen Teilchen mit zahlreichen feinen amorphen Bruchstücken.

Die mikroskopische Untersuchung ist ein sehr wertvolles Hilfsmittel zur Identifizierung und Beurteilung mineralischer Zusatzstoffe und gestattet durch die qualitative Feststellung der Kornform auch rasche und zuverlässige Voraussagen über die zu erwartende mehr oder weniger plastifizierende Wirkung in Mischungen mit Bitumen.

[1]) Walther, Kolloid-Z. **103**, 54 (1943).

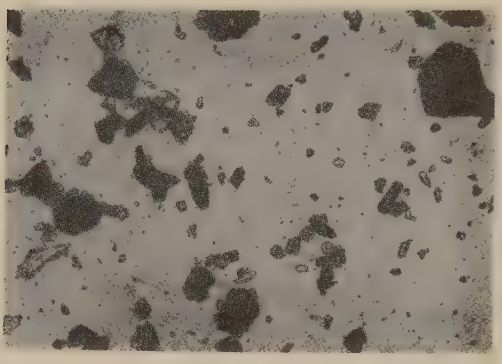


Fig. 1. Basaltmehl.

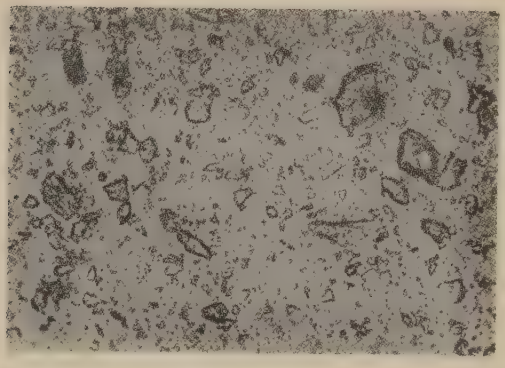


Fig. 2. Quarzmehl.

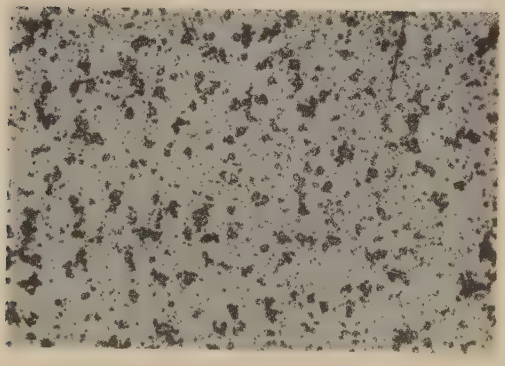


Fig. 3. Kalkmehl.

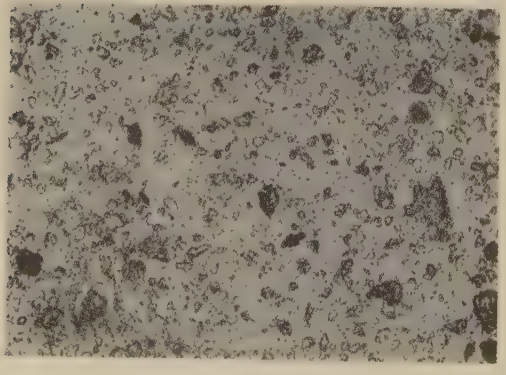


Fig. 4. Schiefermehl.

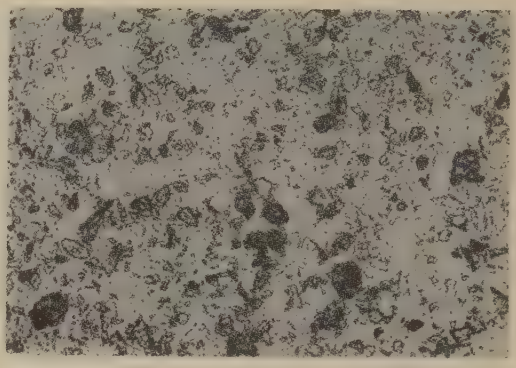


Fig. 5. Filit-Glimmermehl.

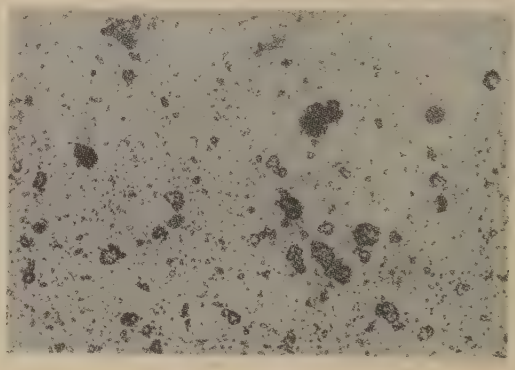


Fig. 6. Kaolinmehl.

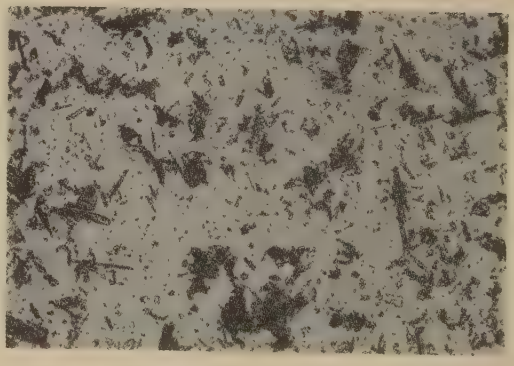


Fig. 7. Asbestine.

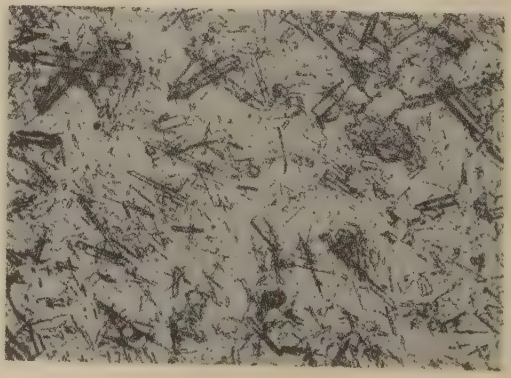


Fig. 8. Mikroasbest.

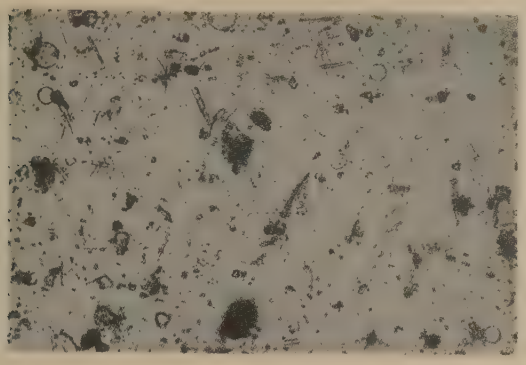


Fig. 9. Kieselgur.

Fig. 10

b) Spez. Gewicht, Schütt- und Rüttelkennzahlen.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes erfolgte volumetrisch mit dem Gerät nach Erdmenger-Mann. Als Verdrängungsflüssigkeit bewährte sich ein Gemisch aus Tetralin und Petroleum. Auf restloses Entweichen der Luft aus dem Mineralpulver muß besonders geachtet werden, unter Umständen durch Evakuieren des Pyknometers. Das Schüttgewicht wurde durch Einfüllen des bei 105° getrocknetem Mineralmehls in gewogene 100 cm³ Meßzylinder ermittelt und das Rüttelgewicht nach DIN 1996 U 62 bestimmt, indem ein Volumen von 500 cm³ portionsweise unter dauerndem Rütteln und Aufklopfen volumkonstant mit dem Mineralmehl gefüllt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

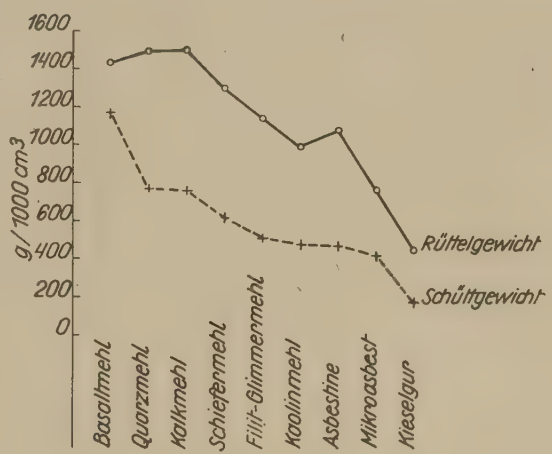


Fig. 11

Tabelle I.

Pulver	Spez. Gewicht	Schüttgewicht g/1000 cm³	Rüttelgewicht g/1000 cm³	Schüttvolumen	Rüttelvolumen
Basalt	3,00	1305	1430	0,435	0,477
Quarz	2,63	766	1490	0,292	0,532
Kalk	2,74	758	1499	0,277	0,547
Schiefer	2,74	616	1302	0,225	0,475
Filitglimmer	2,65	510	1140	0,193	0,430
Kaolin	2,36	476	991	0,192	0,421
Asbestine	2,64	462	1074	0,175	0,407
Mikroasbest	2,94	414	759	0,141	0,285
Kieselgur	2,13	166	438	0,078	0,106

In den Diagrammen Fig. 10 und 11 sind die Ergebnisse dieser Messungen aufgezeichnet. Anordnungsgemäß nehmen in der gewählten Reihenfolge der Mineralmehle die Schüttgewichte und Schüttvolumina ab. Bei Basaltmehl liegen die Werte von Schütt- und Rüttelvolumen bzw. Schütt- und Rüttelgewicht nahe beieinander, offenbar ein Zeichen für die Glätte dieses Pulvers, die schon beim bloßen Schütten eine raumdichte Lagerung der Teilchen ermöglicht. Überhaupt ist das Verhältnis $\frac{\text{Rüttelvolumen}}{\text{Schüttvolumen}}$ ein gewisses Maß für die Sperrigkeit der Mineralpulver.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß eine weitere Fassung des Begriffes „Schüttvolumen" recht aufschlußreich sein kann, wenn nämlich das Absetzen des Mineralpulvers nicht in Luft, sondern in Flüssigkeiten, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln, erfolgt. Mitchell und Lee[2]) gründen auf das verschiedene Absetzvolumen von Mineralmehlen in verschiedenen organischen Flüssigkeiten infolge verschieden großer Grenzflächenkräfte ein Auswahlprinzip für den Füllstoffzusatz zu Bitumen. Über die Abhängigkeit dieses Sedimentvolumens von der Art der

[2]) Mitchel und Lee, J. Soc. chem. Ind. 1939, 299.

benetzenden Flüssigkeit berichten bereits Wo. Ostwald und Haller[3]).

Ganz allgemein ergibt ein Vergleich der Zahlen der Tabelle I mit den Mikroaufnahmen eine gewisse Gesetzmäßigkeit, daß nämlich die Schütt- und Rüttelgewichte bzw. die entsprechenden Volumina mit zunehmender Abweichung von der isodimensionalen Teilchenform abnehmen.

c) Sedimentationsanalyse.

Wie aus den Mikroaufnahmen hervorgeht, sind die untersuchten Mineralpulver mehr oder weniger polydispers. Der Zusammenhang zwischen der Ordnungsgröße solcher Kollektive, der Korngröße und der Häufigkeit der Individuen wird durch die Verteilungs- und Summenkurve dargestellt, die im Verhältnis von Differential- und Integralkurve stehen. Trägt man über dem Korndurchmesser d die jeweilige Anzahl der Körner auf, die eben diese Größe aufweisen, so erhält man die Kornverteilungskurve $V(d)$. Zeichnet man aber über der Korngröße die Anzahl der Körner auf, die ihr gleich oder kleiner sind, so entsteht die Kornzahlsummenkurve oder Korncharakteristik $C(d)$. Da mikroskopische Kornmessungen und -zählungen bei derart feinen Mineralmehlen mit stark verschiedener Kornform versagen müssen, wurde die Kornverteilung durch Sedimentationsanalyse bestimmt.

Von den beiden meist benutzten Methoden wurde die Pipettenmethode von Andreasen[4]) gewählt, die gegenüber dem Aräometerverfahren von Casagrande[5]) wohl den Nachteil etwas größerer Umständlichkeit hat, aber doch wesentlich sicherer arbeitet. Wenn man beobachtet, wie leicht im Sedimentationszylinder Konvektionsströme entstehen, die nur vermieden werden können, wenn die Temperatur durch einen Thermostaten absolut konstant gehalten und jede mechanische Störung der Sedimentation vermieden wird, so ist einleuchtend, daß das abwechselnde Eintauchen und Herausziehen des Aräometers zu recht erheblichen Fehlern führen kann, zumal die Aräometermethode sowieso bei Korngrößen über 20—30 μ recht schwankende Resultate ergibt.

Die physikalische Grundlage dieser Messungen ist die Tatsache, daß kleine Teilchen in einer Flüssigkeit mit konstanter Geschwindigkeit fallen. Ihre Fallgeschwindigkeit ist außer von der Korngröße nur vom Raumgewicht der Teilchen, von der Zähigkeit und der Dichte des tragenden Mittels sowie von der Erdbeschleunigung abhängig. Sie wird für die Korngrößen unter 60 μ nach der Formel von Stokes berechnet:

$$v = \frac{1}{18} d^2 \frac{\varrho_k - \varrho_f}{\eta}.$$

Dabei ist v = Fallgeschwindigkeit (cm · sec^{-1}); d = Durchmesser des kugelförmigen angenommenen Füllstoffteilchens (cm); ϱ_k = spezifisches Gewicht des Füllers; ϱ_f = spezifisches Gewicht des tragenden Mittels; η = Zähigkeit des tragenden Mittels (g · cm^{-1} sec^{-1}); g = Erdbeschleunigung (981 cm/sec^{-2}).

Ermittelt man die Zeit t in Minuten, in der das Füllstoffteilchen die Höhe h in Zentimeter durchfallen hat und rechnet man den Äquivalentdurchmesser d in μ, so nimmt das Stokessche Gesetz die für vorliegende Untersuchungen gebrauchte Form an:

$$d(\mu) = 175 \sqrt{\frac{h \cdot \eta}{t(\varrho_k - \varrho_f)}}.$$

Dieses Gesetz ist nur für Korngrößen unter einem bestimmten kritischen Durchmesser gültig, der bei den betrachteten Füllstoffen mit einem spez. Gewicht von 2—3 etwa bei 60 μ liegt, so daß ein lückenloser Anschluß an die Siebkurven möglich ist.

Voraussetzungsgemäß muß bei allen auf dem Stokesschen Gesetz beruhenden Feinheitsanalysen angenommen werden, daß die Füllstoffteilchen kugelförmig sind. Diese Annahme trifft in der Regel nicht zu. Die Aussage, daß eine Suspension Teilchen mit dem Durchmesser d enthält, bedeutet dann nur, daß Teilchen vorhanden sind, die sich hinsichtlich ihrer Fallgeschwindigkeit wie Kugeln von demselben spezifischen Gewicht und diesem Durchmesser d verhalten, der deshalb als Äquivalentdurchmesser bezeichnet wird. Nach zahlreichen Feststellungen[6]) ist die Sinkgeschwindigkeit von glatten, gedrungenen mineralischen Körpern praktisch gleich dem nach der Stokesschen Formel berechneten Wert. Für scharfkantige Körner sehr unregelmäßiger Gestalt ist sie etwas kleiner und für schuppenförmige Teilchen bedeutend kleiner. Es ist also möglich, daß auch Stoffe mit ähnlichen Kornverteilungskurven je nach der Form der Körner verschiedene Eigenschaften haben können. Dagegen behalten diese Feinheitsanalysen ihren Wert innerhalb derselben Körperklasse.

Vorbereitende Maßnahmen zur Erzielung einwandfreier Resultate sind die Auswahl eines geeigneten Sedimentationsmittels und die Verhinderung von Flockungserscheinungen. Das Sedimentationsmittel darf keine Änderung der

[3]) Wo. Ostwald und Haller, Kolloid-Beih. **29**, 353 (1929).

[4]) Andreasen, VDI.-Forschg **1939**, H. 399.

[5]) Casagrande, Die Äraometermethode zur Bestimmung der Kornverteilung von Böden (Berlin 1934).

[6]) Andreasen, Kolloid-Z. **48**, 175 (1929).

Füllstoffteilchen durch Lösung oder Quellung hervorrufen, es darf mit ihnen nicht chemisch reagieren, muß sie gut benetzen und darf nicht flockend wirken. Für die untersuchten mineralischen Füllstoffe bewährte sich am besten destilliertes Wasser als Dispersionsmittel. Wie sehr die chemische Natur der Sedimentationsflüssigkeit die Stabilität der Aufschlämmung beeinflußt, ist aus Fig. 12 zu ersehen, die das Sedimentvolumen einer 1proz. Aufschlämmung von Kieselgur in verschiedenen Flüssigkeiten nach 1 Stunde zeigt. In Wasser ist die Suspension sehr stabil, die weiße Farbe wird durch Totalreflexion an den Lufteinschlüssen verursacht. Etwas weniger gut sind Alkohol, Azeton, Zyklohexanon und Glyzerin als Sedimentationsflüssigkeiten brauchbar, die gute Netzwirkung des alkoholischen Hydroxyls bzw. der Ketogruppe hat die eingeschlossene Luft verdrängt. Dagegen ist in Benzol, Zyklohexan und Nitrobenzol starke Flockung erfolgt. Das Absetzen der Kieselgur erfolgte hier bereits nach wenigen Minuten, so daß diese und ähnliche Flüssigkeiten für die Sedimentationsanalyse ausschalten. Auch bei Verwendung von Wasser treten noch häufig Flockungen auf. Viele Mineralien, vor allem Silikate, laden sich in reinem Wasser so kräftig negativ auf, daß dadurch die Stabilität der Suspension gewährleistet ist. Bei Gegenwart gewisser Ionen, vor allem von Kalziumionen, wird die Aufladung stark verringert, sie kann jedoch durch Zugabe geeigneter Elektrolyte wieder herbeigeführt werden. Bei vorliegenden Untersuchungen bewährt sich ein Zusatz von normalem Natriumpyrophosphat in einer Konzentration von 0,002 mol/Liter.

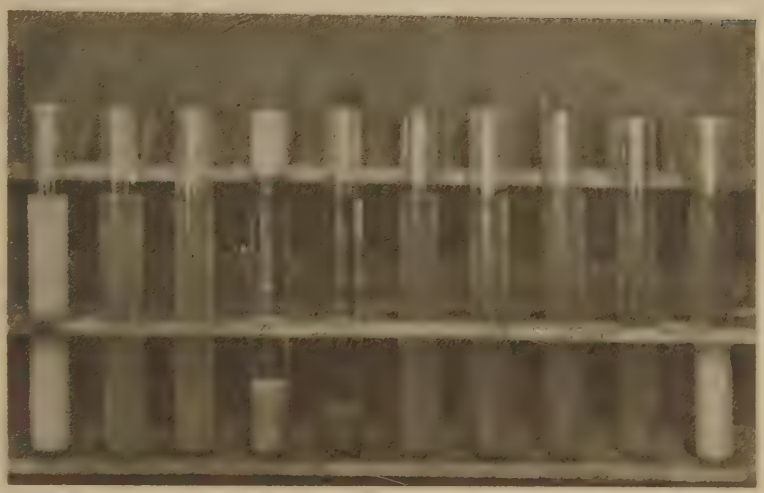


Fig. 12

In der Tabelle II sind über den errechneten Äquivalentdurchmessern, also den Durchmessern fiktiver Äquivalentkugeln, welche dieselbe Fallgeschwindigkeit im Schwerefeld annehmen wie die betreffenden Teilchen, die Korncharakteristiken $C(d)$ Proz. aufgezeichnet, wobei die $C(d)$-Proz.-Werte die Mengenanteile darstellen, die kleiner sind als die zugehörigen Korndurchmesser. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus je 3 recht gut übereinstimmenden Einzelbestimmungen.

Tabelle II.

Zusatzstoffe	Äquivalentdurchmesser										
	60	40	30	20	15	10	8	6	4	2	1 μ
Basaltmehl	100	72	63	39	17	5,5	4,5	4	3	2	1
Quarzmehl	100	93	93	85	69	50	39	34	24,5	8,5	2,5
Kalkmehl	100	91	90	83	75	61	50	42	31	17	11
Schiefermehl	100	85	82,5	75	66,5	54	43	35	23	8,5	4
Flintgrammer	99	95,3	94	80	59	40	28,5	23	13	6,5	3,5
Kieselmehl	99	96	94	86	68	52	45	44	39	33	24
Asbestine	100	92	91	83	68	53	44	40	32	15,5	9,5
Marmorasbest	—	100	99,5	97	91,5	66,5	52	46	35	15,5	7,5
Kieselgur	100	89	88	81	69	46,5	43	36	31	17,5	10,5

Die $C(d)$-Proz.-Werte sind in den Diagrammen Fig. 13—15 aufgezeichnet. Dabei wurde, wie es nicht nur im Interesse besserer Übersichtlichkeit, sondern auch sachlich begründet ist, auf der Abszissenachse nicht die Korngröße unmittelbar aufgetragen, sondern ihr Logarithmus.

Aus Tabelle II und den Diagrammen ist zu ersehen, daß den höchsten Anteil an Feinkorn das Kieselmehl hat; 24 Proz. sind kleiner als 1 μ, während Basaltmehl praktisch keine Anteile unter 1 μ aufweist. Etwa gleich hohe Anteile unter 1 μ haben Kalkmehl mit 11 Proz., Kieselgur mit

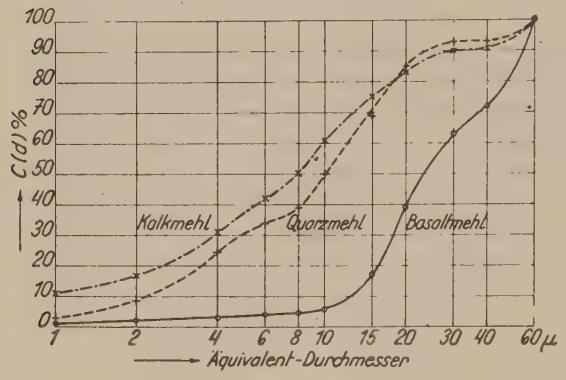


Fig. 13

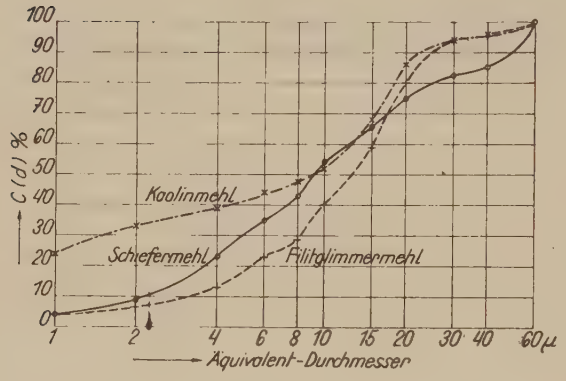


Fig. 14

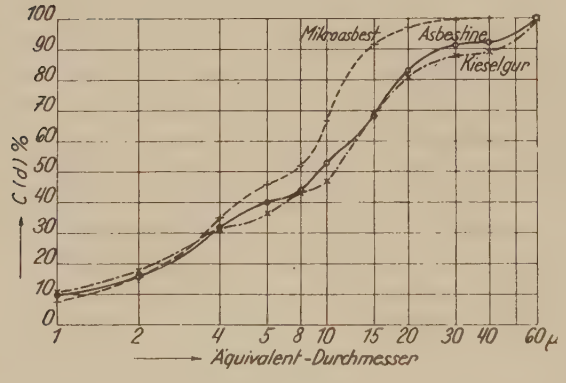


Fig. 15

10,5 Proz. und Asbestine mit 9,5 Proz. Diese feinsten Anteile sind für die Stabilisierung mineralischer Zusatzstoffe besonders wirksam. Allerdings wird bei vielen gebräuchlichen Mischerkonstruktionen eine Aufteilung dieses feinen Anteiles in diskrete Teilchen nicht erzielt, zumal das bituminöse Bindemittel mit seiner auch bei höheren Temperaturen immerhin erheblichen Zähigkeit und Klebrigkeit dem entgegenwirkt.

Die Werte für $C\,(d)$-Proz. der Tabelle II bilden die Grundlage für die Oberflächenberechnung der untersuchten Mineralmehle, die nach der Formel von Odén erfolgte[7]):

$$O_{1g} = \frac{600}{0{,}4343 \cdot \varrho} \int_{\log d_{min}}^{\log d_{max}} V\,(d)\; d\;(\log d).$$

Zur Auswertung dieses Integrals auf graphischem Wege werden als Abszissen die Werte für $\log d$ und als Ordinaten die Werte von $V\,(d)$ aufgezeichnet. Die $V\,(d)$-Kurve ist die Differentialkurve zur $C\,(d)$-Proz.-Kurve und wird sinngemäß als Kornverteilungskurve bezeichnet.

Aus der Kornverteilung wurden folgende spezifische Oberflächen in cm^2/g berechnet, wobei einmal alle Kornanteile bis zu einem Äquivalentdurchmesser von 1 μ und einmal bis zu 0,5 μ berücksichtigt wurden. Letztere Rechnung ist mit einem gewissen Fehler behaftet, da für die feinsten Fraktionen der mittlere Korndurchmesser wesentlich kleiner ist als die für die Berechnung angenommene Hälfte der oberen Grenzkorngröße. Die errechneten Werte sind in Tabelle III zusammengestellt.

Wie aus dem Vergleich der beiden Zahlengruppen für die berechnete spezifische Oberfläche hervorgeht, ist der Einfluß der Kornanteile unter 1 μ sehr erheblich und offenbar durch die Berücksichtigung der Teilchen bis zu 0,5 μ noch nicht voll erfaßt. Dies geht besonders aus den in der letzten Spalte der Tabelle III aufgeführten Erweichungspunkten bituminöser Mischungen mit 30 Proz. Mineralmehlzusatz hervor. Die E. P.-

Tabelle III.

Mineralmehl	Oberfläche bis 1 μ cm^2/g	Oberfläche bis 0,5 μ cm^2/g	E. P. bei 30 Proz. in Grad
Basaltmehl	1056	1227	27,5
Quarzmehl	3721	4262	28,5
Kalkmehl	3525	4791	28
Schiefermehl	3134	3786	26,5
Filitglimmer	2825	3481	28,5
Kaolinmehl	3594	6217	30,5
Asbestine	3585	4823	30
Mikroasbest	3910	5003	33
Kieselgur	4067	5848	56

[7]) Odén, Kolloid-Z. **18**, 33 (1916).

Erhöhung ist zweifellos in erster Linie von der Größe der spezifischen Oberfläche der Füllstoffe abhängig. Bei Kaolinmehlzusatz, spez. Oberfläche 6217 cm²/g, ist der E. P. bei 30proz. Zusatz 30°, bei Mikroasbest mit 5003 cm²/g bereits 33° und bei Kieselgur mit nur 5848 cm²/g 56°. Diese wenigen Beispiele zeigen klar, daß den aus der Sedimentationsanalyse errechneten spez. Oberflächen wegen der Vernachlässigung von Kornanteilen unter einem bestimmten Äquivalentdurchmesser und wegen fehlender Berücksichtigung der Oberflächenrauhigkeit nur ein bedingter Wert zukommen kann. Aber auch wegen der durchaus verschiedenen Kornform der untersuchten Mineralmehle kann der aus dem Sedimentationsversuch unter der Annahme kugel- oder würfelförmiger Partikeln berechneten spez. Oberfläche keine allzu große Bedeutung beigemessen werden. Man kann zwar, wie dies auch für die im Straßenbau gebrauchten Steinsplitte üblich ist, aus der Gestalt der Partikeln einen Formfaktor ableiten, mit dem die errechneten spezifischen Oberflächen multipliziert werden müssen. So gibt Heywood[8]) für runde Sande einen Formfaktor von 1,43, für Flugstaub von 2,25 und für Glimmer sogar von 9,27 an. Man erkennt aus diesen Zahlen, daß dieser Formfaktor, dessen einigermaßen sichere und logische Bestimmung bei Mineralpulvern kaum möglich ist, das Ergebnis einer Oberflächenberechnung außerordentlich stark ändern kann.

Von anderen Methoden der Darstellung der Kornverteilung als durch Kornsummen- oder Kornverteilungskurven seien lediglich die Rosin-Rammler-Beziehung[9]) und die Darstellung der Feinheitsanalyse in Wahrscheinlichkeitskoordinaten[10, 11]) erwähnt. Bei ersterer werden die $C\,(d)$-Proz.-Werte der Tabelle III auf einer loglog-Skala und die Äquivalentdurchmesser auf einer log-Skala aufgezeichnet. Bei Mahlgütern, die dem Exponentialgesetz der Kornzusammensetzung folgen, ergeben sich bei dieser Darstellung gerade Linien. Ein solch einfacher Zusammenhang konnte bei den untersuchten Mineralmehlen nicht festgestellt werden. Er war auch kaum zu erwarten, da in den meisten Fällen diese Mehle nicht mineralogisch einheitliche Endprodukte eines Mahlvorganges sind, sondern unter Umständen durch andere Mineralien verunreinigt sind und außerdem bei der Lieferung aus Bunkerfüllungen verschiedener Feinheit zusammengemischt werden, um der vorgeschriebenen Siebanalyse des Käufers zu genügen.

Ebensowenig zeigen die untersuchten Kornhaufwerke die Gaußsche Normalverteilung, wie sich schon aus den Kornverteilungskurven zeigt, die fast stets Mischkurven mit mehreren Maxima bilden. Die Einzeichnung der Summenwerte $C\,(d)$-Proz. in ein arithmetisches oder logarithmisches Wahrscheinlichkeitsnetz ergab deshalb in keinem Falle gerade Linien, sondern unregelmäßige Kurvenzüge, aus denen meist keine einfachen Gesetze der Kornverteilung abgeleitet werden konnten. Nur in zwei Fällen, bei Kaolin und Mikroasbest, ermöglichte diese Darstellung Schlüsse auf eine relativ einfache Kornverteilung, nämlich auf die Zusammensetzung der Mehle aus je zwei Hauptanteilen, die ihrerseits wieder Gaußsche Normalkollektive bildeten. Im Diagramm Fig. 16 sind für die beiden Pulver die Kornverteilungskurven, also die Differentialkurven der $C\,(d)$-Proz.-Kurven, aufgezeichnet und in Diagramm Fig. 17 die zugehörigen Kurven im logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz. Fig. 17 läßt erkennen, daß beide Mineralpulver im wesentlichen aus zwei Kollektiven mit annähernder

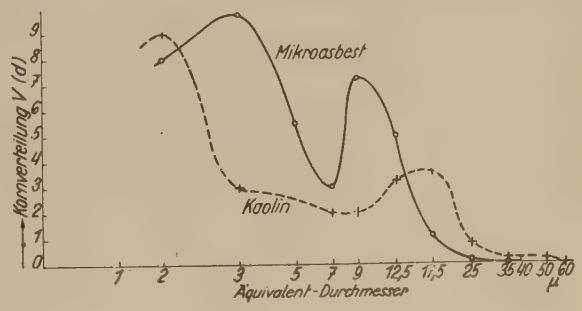


Fig. 16

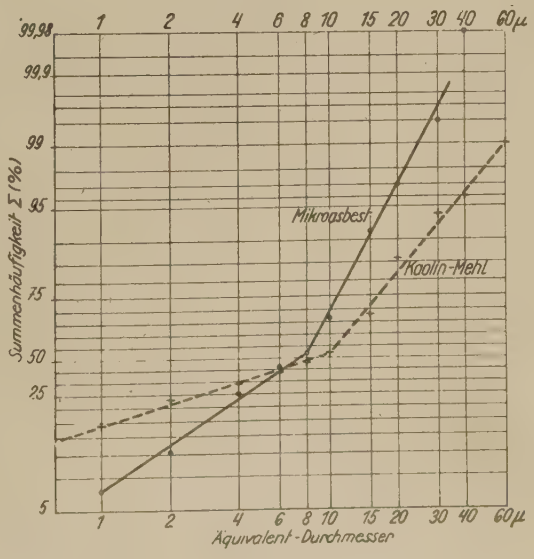


Fig. 17

[8]) Heywood, Trans. Inst. Mech. Engrs. **11**, Nr. 6 (1939).

[9]) Rosin und Rammler, Kolloid-Z. **67**, 16 (1934).

[10]) Daeves und Beckel, Auswertung durch Großzahlforschung (Berlin 1942).

[11]) Austin, Ind. Engng. chem. Inst. **11**, Nr. 6 (1939).

Normalverteilung auf die einzelnen Korngrößen bestehen. Mikroasbest zeigt zwei Maxima bei etwa 9 und 3 μ und Kaolinmehl bei etwa 18 und 1,5 μ Äquivalentdurchmesser. Diese Feststellungen stimmen qualitativ mit dem Aussehen der Mikroaufnahmen Fig. 6 und 8 überein. Infolge dieser einfachen Kornverteilung kann diese im Wahrscheinlichkeitsnetz mit guter Annäherung durch zwei gerade Kurvenzüge dargestellt werden. Worauf der Aufbau beider Mineralmehle aus je zwei Teilkollektiven mit Normalverteilung zurückzuführen ist, läßt sich ohne genaue Kenntnis des Gewinnungs- und Mahlvorganges nicht entscheiden. Denkbar wäre z. B. eine Mischung der Mehle aus den Produkten zweier verschieden weit getriebener Mahlprozesse oder bei Mikroasbest die verschieden leichte Spaltbarkeit der Mikroasbestkristallite.

Abschließend läßt sich zu den Untersuchungen über Kornverteilung und daraus abgeleitete spezifische Oberfläche sagen, daß sie für die Beurteilung der Mineralpulver hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung in Mischungen mit Bitumen problematisch sind. Ihr Wert liegt mehr in der Möglichkeit zur Beurteilung der Kornverteilung an ein und demselben Mineralmehl, z. B. zur Kontrolle der Aufbereitungsvorrichtungen und des Mahlvorganges. Zum Studium der Zusammenhänge zwischen spezifischer Oberfläche und den Viskositätseigenschaften der Pulversuspensionen sind diese berechneten Werte jedenfalls nicht geeignet, wie aus späteren Beispielen hervorgehoben wird, sondern nur die durch direkte Messungen ermittelten Oberflächengrößen (vgl. den folgenden Abschnitt).

d) Direkte Bestimmung der spezifischen Oberfläche.

Die gebräuchlichen Experimentalverfahren der Oberflächenmessung erscheinen für vergleichende Messungen an untereinander chemisch und physikalisch so verschiedenen, aber auch in sich heterogenen Mineralpulvern wenig geeignet. Sie können, wie die Trübungs-, Beugungs- und Reflexions-Messungen[12, 13, 14]), nur mit Hilfe von Eichverfahren zum Ziele führen oder ergeben, wie die Ätzverfahren, grundsätzliche Fehler, wenn stark verschiedene Korngrößen vorliegen. Ebensowenig wurden reproduzierbare Werte bei Messungen der Benetzungswärmen erhalten. Andere Methoden, wie Adsorptionsmessungen mit Hilfe von Argon[15]) und Oberflächenberechnungen aus den Emaniervermögen eingebauter radioaktiver Substanzen[16]) wurden nicht geprüft.

Dagegen finden sich in der amerikanischen Literatur zahlreiche Arbeiten mit teilweise sehr kritischer Sichtung ihrer Ergebnisse über die Ermittelung spezifischer Oberflächen oder mittlerer Teilchen- oder Porendurchmesser mit Hilfe von Durchlässigkeitsmessungen[17, 18, 19, 20, 21]) an porösen Schüttungen von Sanden und Mineralpulvern, deren Nacharbeitung und Erweiterung mit einfachsten Hilfsmitteln gut reproduzierbare und in hohem Grade wahrscheinliche Werte für die spezifische Oberfläche ergab. Bevor die durch solche Messungen festgestellten Oberflächenwerte der untersuchten Mineralpulver diskutiert werden, sollen zunächst diese Meßverfahren etwas eingehender beschrieben werden:

Für diese Erörterungen werden nachstehende Symbole für die spezifische Oberfläche benutzt: O cm²/cm³ ist die Oberfläche für 1 cm³ der für die Messungen benutzten porösen Mineralpulverschüttung; O_g cm²/g ist die Oberfläche von 1 g des Mineralpulvers; O_v cm²/cm³ ist die Oberfläche von 1 cm³ kompakter Mineralsubstanz.

Die direkten Oberflächenmessungen fußen auf zwei Beziehungen, welche einerseits die Durchlässigkeit oder Permeabilität für Flüssigkeiten oder Gase und andererseits die Porosität eines Mineralpulvervolums betreffen[22]). Porosität und Permeabilität sind grundsätzlich verschieden. Die Porosität als Maß des Porenvolumens eines Kornhaufwerkes ist nicht oder wenigstens nicht allein bestimmend für die bei Strömungsvorgängen durch dieses Volumen auftretende Permeabilität, wie schon daraus erhellt, daß vollständig abgeschlossene Porenvolumen keinen Einfluß auf die Durchlässigkeit haben.

Die Beschreibung eines Strömungsvorganges durch ein poröses Medium stützt sich auf das Gesetz von Darcy[23]), der bereits im Jahre 1856 den Durchfluß von Wasser durch die Sandschichten von Wasserfiltern untersuchte. Es lautet für laminare, homogene Strömungen:

$$v(x) = \frac{K \cdot \partial p}{\eta \, \partial x}, \qquad (1)$$

$v(x)$ = Strömungsgeschwindigkeit in der x-Rich-

[12]) A. S. T. M. Standards und Cement, Amer. Soc. Test. Mat. **1937**.

[13]) Proc. Amer. Soc. Test. Mat. **34**, Teil II, 303 (1934).

[14]) Svedberg und Stamm, J. Amer. chem. Soc. **1925**, 1582.

[15]) Askey und Feachem, J. Soc. chem. Ind. **57**, Nr. 8 (1938).

[16]) Zimens, Z. physik. Chem. **1942**, H. 1 und 2.

[17]) Carman, J. Soc. chem. Ind. **57**, 225 (1938).

[18]) Lea und Nurse, J. Soc. chem. Ind. **58**, Nr. 9 (1939).

[19]) Gooden und Smith, Ind. Engng. Chem. **12**, Nr. 8 (1940).

[20]) Traxler und Baum, Physics **7**, 9 (1936).

[21]) Wiggins, Campbell und Maass, Canad. J. Research **17**, 318 (1939).

[22]) Hallenbach, Öl u. Kohle **1943**, 7.

[23]) Darcy, Les fontaines pupliques de la ville de Dijon (Paris 1856).

tung; $\frac{\partial p}{\partial x}$ = Druckgradient in der x-Richtung; η = Viskosität des durchströmenden Mittels; K = Proportionalitätskonstante.

Die Konstante K ist die Permeabilität. Sie ist unabhängig von der Wahl des Gases oder der Flüssigkeit und stellt eine charakteristische Eigenschaft des betreffenden Pulvervolums dar. Die Permeabilitätseinheit, das „Darcy", ist die Durchflußgeschwindigkeit von 1 cm³/sec einer Flüssigkeit mit der Viskosität 1 cP durch einen Querschnitt von 1 cm² des porösen Stoffes unter dem Druck von 760 Torr je Zentimeter Länge dieses Stoffes. Die Gültigkeit des Darcyschen Gesetzes bei laminarer Strömung eines homogenen Gases oder einer homogenen Flüssigkeit ist in zahlreichen Versuchen erwiesen worden.

Für vorliegende Messungen wurde die Beziehung (1) durch Integration in folgende Form gebracht:

$$K = \frac{Q \cdot L}{F \cdot h}, \qquad (2)$$

Q = Volumen der in der Zeiteinheit durchströmenden Flüssigkeit in cm³; F = Strömungsquerschnitt in cm²; L = Länge bzw. Höhe der Pulverschüttung in Zentimeter; $h = (P_1 - P_2)$ = Differenz der dynamischen Drucke am oberen und unteren Ende der Probe.

Der Einfluß der Porosität geht aus dem Ansatz von Kozeny[24]) hervor, wie er für Flüssigkeiten gilt, die unter ihrem eigenem Druck durch das poröse Medium fließen:

$$K = \frac{g \cdot \varepsilon^3 \varrho_{fl}}{c \cdot \eta \cdot O^2}, \qquad (3)$$

K = Permeabilität; g = Erdbeschleunigung; ε = Porosität = Quotient von freiem Volumen und Gesamtvolumen; ϱ_{fl} = spez. Gewicht der durchströmenden Flüssigkeit; η = Viskosität der durchströmenden Flüssigkeit; O = Oberfläche von 1 cm³ des porösen Mediums; c = Konstante mit dem Wert 5,0.

Setzt man in (3) für O den identischen Wert $(1 - \varepsilon)\, O_v$ ein und für c und g die Zahlenwerte und löst nach O_v auf, so ergibt sich

$$O_v = \frac{14}{1 - \varepsilon} \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \varrho_{fl}}{K \cdot \eta}}. \qquad (4)$$

Mit dem Werte für K aus Gleichung (2) resultiert schließlich die von Carman aufgestellte Beziehung (5), gültig für Wasserdurchlauf

$$O_v = \frac{14}{1 - \varepsilon} \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \cdot F \cdot h}{Q \cdot L}}. \qquad (5)$$

Bei Messungen mit strömenden Gasen, hauptsächlich mit trockener Luft, gilt dieselbe Gleichung mit entsprechender Berücksichtigung der Werte von ϱ_{fl} und η.

Das Arbeiten mit dieser Gleichung kann wesentlich vereinfacht werden, indem man für die in Frage kommenden Porositätswerte $\frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}$ als Funktion von ε aufzeichnet und für das berechnete ε den Wert der zugehörigen Funktion abliest.

Wie eingangs betont, gilt das Darcysche Gesetz nur für laminare Flüssigkeits- und Gasströmungen. Carman gibt als Kriterium für den Bereich des laminaren Fließens $\frac{Q \cdot \eta \cdot O}{F \cdot \varrho_{fl}} < 2{,}0$ an. Nach Muskat[25]) kann man im allgemeinen mit laminarer Strömung rechnen, wenn die Reynoldsche Zahl $R = \frac{v \cdot \varrho_{fl} \cdot d}{\eta}$ unter 1 liegt, wobei d der mittlere Korndurchmesser ist. Nach diesen Kriterien lagen die durchgeführten Messungen stets im Bereich laminarer Strömung.

Bei gröberen Pulvern und Sanden muß eine Korrektur für den Einfluß der Meßzellenwand angebracht werden, da der Strömungsquerschnitt zwischen Randpartikeln und Wand ein anderer ist als zwischen den Partikeln im Inneren des porösen Mediums. Von Carman wurde dafür der folgende Ausdruck abgeleitet, dessen Wert von O_v abzuziehen ist

$$\text{Wandkorrektur} = \frac{2}{D\,(1 - \varepsilon)}, \qquad (6)$$

wobei D der Durchmesser der Meßzelle in Zentimetern ist.

Die für die Durchlässigkeitsmessungen verwendete Apparatur ist sehr einfach, Fig. 18 zeigt eine Anordnung für Flüssigkeitsdurchlauf und Fig. 19 für Gasdurchströmung.

Das eigentliche Meßrohr für Wasserdurchströmung, Fig. 18, besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von 2—3 cm Durchmesser und genau gleichem Querschnitt über die ganze Länge, von dem ein kommunizierendes Rohr von etwa 0,5 bis 1 cm Durchmesser abzweigt. Unmittelbar über dem Ansatz des seitlichen Rohres wird ein Sieb als Unterlage für den zu prüfenden Sand eingesetzt. Beim Einfüllen des Sandes in das Meßrohr ist darauf zu achten, daß keine Entmischung stattfindet, wie sie durch den freien Fall der Körner durch eine lange Flüssigkeitssäule bewirkt werden könnte. Das kommunizierende Rohrsystem wird mit destilliertem Wasser von 20° gefüllt und der Sand auf konstantes Volumen eingerüttelt. Durch kurzes Schütteln oder Neigen des Rohres wird die Sandoberfläche möglichst geebnet, um einwandfreie Werte für die Höhe L

[24]) Kozeny, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, Abt. II, 136, 271 (1927).

[25]) Muskat, The flow of homogeneous Fluids through porous Media (New York und London 1937).

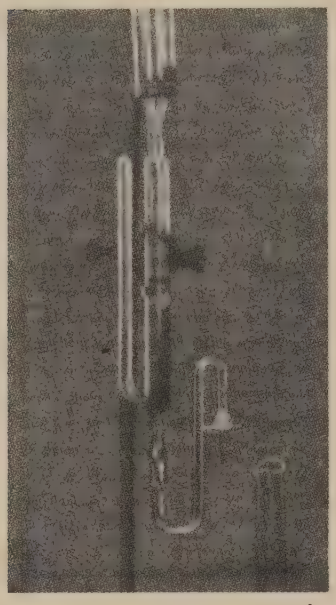


Fig. 18

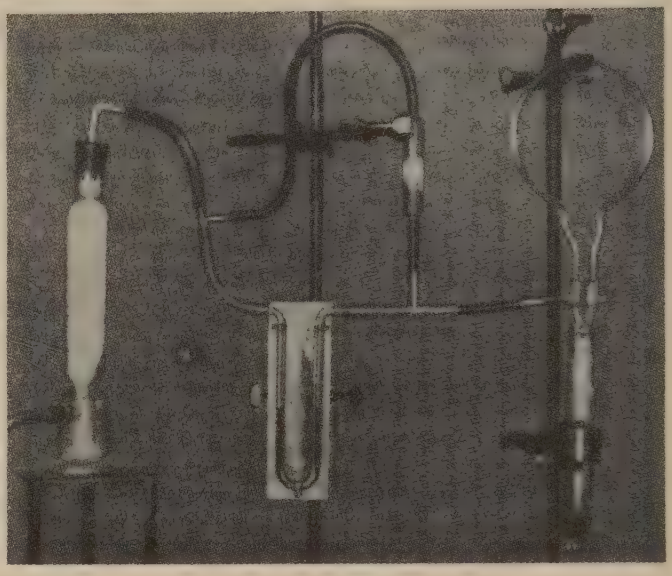


Fig. 19

des Sandvolumens zu erhalten. Es erwies sich zur Erzielung völliger Volumkonstanz als zweckmäßig, vor der eigentlichen Messung einige hundert Kubikzentimeter Wasser durch das Sandbett fließen zu lassen. Das Niveau des Wassers im Meßrohr wird durch bekannte Regelvorrichtungen konstant gehalten. Der Wassermeniskus stellt sich im kommunizierenden Ansatzrohr entsprechend dem Strömungswiderstand des Sandbettes tiefer ein. Die Höhendifferenz gegenüber dem Wasserspiegel im Meßrohr ist die Größe h. Nachdem h konstant geworden ist, wird unter das Ablaufrohr des Apparates ein Meßzylinder geschoben und gleichzeitig der Beginn des Ablaufes gestoppt. Nach Durchlauf von 80 bis 100 cm³, währenddessen h in geeigneter Weise abgelesen wird, wird der Hahn geschlossen und die Durchlaufzeit t abgelesen. Aus der durchgeflossenen Wassermenge und t wird die Durchlaufmenge Q cm³/sec berechnet. Verschiedene Messungen an einer Sandfüllung geben meist sehr gut übereinstimmende Resultate, zweckmäßig wird man stets mehrere Sandfüllungen messen und dabei L und Q variieren.

Die Einrichtung für Luftdurchströmung ist grundsätzlich dieselbe (vgl. Fig. 19). Es wird wieder die Druckdifferenz zwischen dem Anfang und Ende von L und die in der Zeiteinheit durch das Pulver gedrückte oder gesaugte Luftmenge Q bestimmt. Bei vorliegenden Messungen wurde die Luft einer Preßluftflasche entnommen und durch einen Manostaten auf einen während der Messung gleichbleibenden geeigneten Arbeitsdruck gebracht und durch einen $CaCl_2$-Trockenturm (links in der Fig. 19) geleitet. Als Meßzelle wurde für Sande ein 20 cm langes und 2 cm weites Glasrohr mit eingeschliffenen Stopfen benutzt, für Mineralmehle ein Glasrohr von 5 cm Länge und 1,5 cm Weite mit gut passendem zylindrischem Gummistopfen (Mitte der Fig. 19). Dabei wird zunächst der untere Gummistopfen fest eingesetzt, seine Bohrung mit einem dünnen Filter bedeckt und darauf das abgewogene Mineralmehl geschüttet und durch längeres Klopfen eingerüttelt. Durch genügend tiefes Eindrehen des oberen Stopfens wird die Pulveroberfläche geebnet und der Stopfen wieder um etwa 1 cm hochgezogen. Parallel zu der Meßzelle wird ein Manometer geschaltet, und zwar für Messungen an Sanden mit Wasser- und für Messungen an feinen Pulvern mit Quecksilberfüllung. Die während der Messung auftretende Manometerdifferenz ist die Höhe h. Hinter die Meßzelle ist ein Nashan-Strömungsmesser[26]) geschaltet, an dessen Stelle natürlich auch ein anderer, genügend empfindlicher Gasmesser oder Staudruckmesser treten kann. Als Meßkapillare wurde bei Sandmessungen eine etwa 10 cm lange 2-mm-Kapillare benutzt und für Messungen an Mineralpulver eine 50—100 cm lange 1-mm-Kapillare, wie aus der Fig. 19 erkennbar ist. Die Verwendung einer relativ weiten, aber dafür längeren Kapillare erwies sich gegenüber dem Gebrauch einer kurzen, sehr engen Kapillare als zweckmäßiger, weil dabei keine Verstopfungsgefahr besteht. Der Strömungsmesser wurde vorher in bekannter Weise geeicht und die dem Wasserstand in der wendelförmig aufgerollten Kapillare entsprechenden Werte Q cm²/sec in

[26]) Nashan, Mitt. Forschg-Anst. Guthoffnungshütte-Konzerns 8, H. 9 (1940).

einem Eichdiagramm aufgezeichnet. Vor der Ablesung des Manometers und des Strömungsmessers wird solange Luft durch die Apparatur geleitet, bis der Flüssigkeitsstand in beiden Apparaten konstant geworden ist. Zweckmäßig variiert man während einer Meßreihe durch Änderung des Luftdruckes die Größen h und Q.

Von den zahlreichen, an den verschiedensten Proben von Sand, Gesteinsgrus und Mineralmehlen durchgeführten Messungen wurden zur Demonstration des Arbeitsverfahrens und der Meßgenauigkeit die folgenden Gruppen ausgewählt:

a) Oberflächen-Messungen an stereometrisch definierten Stoffen, deren Oberflächen also aus ihren durch Wägen und Zählen bestimmten Abmessungen berechnet werden können.

b) Vergleich der Oberfläche eines Sandgemisches mit den Oberflächen seiner Einzelfraktionen.

c) Vergleichende Oberflächenmessungen bei Wasser- und Luftdurchströmung.

Zunächst wird in folgender Aufstellung ein Berechnungsbeispiel für eine Oberflächenbestimmung bei Wasserdurchströmung durch Glaskugeln gegeben:

$$\varrho = 2{,}51.$$

Angewandte Menge . . .	100 g
Meß-Zylinderdurchmesser .	2,1 cm
Höhe der Probe L . . .	19,1 cm
Gesamtvolumen	69,29 cm³
Glasvolumen	39,84 cm³
Freies Volumen	29,45 cm³
Porosität ε	0,4251

Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Nr.	Durchflußzeit sec	Durchflußmenge cm³	Q cm³/sec	h cm	O_v cm²/cm³
1	29,9	78	2,61	2,38	18,94
2	30,2	89	2,95	2,65	21,27
3	45,0	88	1,96	1,50	19,52
4	45,0	81,6	1,81	1,42	19,74
5	30,0	78	2,60	2,28	20,93
6	31,3	78,1	2,50	2,15	20,79
7	42,6	86	2,02	1,62	21,59
				Mittelwert	21,3
				Wandkorrektur	1,6
					19,7 cm²/cm³

Die Variierung der Werte für h und Q erfolgte durch verschiedene Stellung von Hahn H. Die Streuung zwischen den Einzelmessungen sind bei diesem Beispiel relativ groß, weil sich bei den kleineren h-Werten ein Ablesefehler stärker bemerkbar macht. Selbstverständlich wird man auch stets mehrere Messungen mit neuer Füllung vornehmen, um den Fehler der Größe L zu vermindern.

a) Messungen an kugel- und zylinderförmigen Körpern.

Die berechneten und gemessenen Werte für O_v sind in Tabelle V gegenübergestellt.

Tabelle V.

	Oberfläche cm²/cm³	
	berechnet	gemessen
Stahlkugeln 3 mm . .	18,73	19,72
Stahlkugeln 5 mm . .	8,84	9,34
Glaskugeln etwa 3 mm	19,14	19,97
Glaszylinder*)	19,63	19,87
Bleikugeln	32,67	36,46

*) Etwa 2 mm Durchmesser, Längen 0,5—1,0 cm.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 6—10 Einzelbestimmungen. Sie wurden jeweils mit verschiedenen Mengen und verschiedenen Höhen L durchgeführt. Die durchströmende Flüssigkeit war destilliertes Wasser von 20°. In einzelnen Fällen wurde statt dessen Äthylenglykoll verwendet, jedoch ergaben sich damit zu niedrige Werte. Bei den 3 mm-Stahlkugeln wurden 15,89 cm² gegen 19,72 cm² erhalten und bei den Glaskugeln 16,71 cm² gegen 19,97 cm². Offenbar ist hierbei durch Adsorption eine teilweise Immobilisierung der durchströmenden Flüssigkeit und damit eine scheinbare Vergrößerung der Teilchendurchmesser erfolgt. Diese Erscheinung deutet darauf hin, daß auch bei Wasserdurchströmung bei genügend feinen Teilchen ähnliche Fehler auftreten können. Der Anwendung von Flüssigkeiten als durchströmende Mittel ist damit eine grundsätzliche Grenze gesetzt, auch wenn man weniger viskose Stoffe, wie Azeton, benutzt.

Die Messungen an den Stahlkugeln wurden mit schwach alkalischem Wasser durchgeführt, um Rostbildung und dadurch bedingte Oberflächenvergrößerung zu vermeiden. Übrigens läßt

sich bei diesem Beispiel die durch den Rostvorgang erfolgte Aufrauhung der Stahloberfläche leicht verfolgen. Die Stahlkugeln wurden in destilliertes Wasser gelegt und nach bestimmten Zeiten die lose anhaftende Rostschicht abgespritzt. Die Oberflächenbestimmung ergab dann immer höhere Werte. So wurden statt der ursprünglichen 19,72 cm^2 nach eintägiger Wasserlagerung 21,73 cm^2, nach 2 Tagen 25,16 und nach 3 Tagen 26,41 cm^2/cm^3 ermittelt.

b) Messungen an einem Sandgemisch.

Dazu wurde ein Sand folgender Kornzusammensetzung benutzt:

1,5 —1,0 mm	23,1 Proz.
1,0 —0,75 mm	47,1 Proz.
0,75—0,6 mm	9,3 Proz.
0,6 —0,2 mm	20,5 Proz.

Die direkte Oberflächenbestimmung ergab als Mittel aus 6 Einzelmessungen den Wert 86,05 cm^2/cm^3. Die Oberflächenbestimmungen an den einzelnen Kornfraktionen ergaben:

1,5 —1,0 mm	75,64 cm^2/cm^3
1,0 —0,75 mm	93,07 cm^2/cm^3
0,75—0,6 mm	116,00 cm^2/cm^3
0,6 —0,2 mm	195,00 cm^2/cm^3

Daraus berechnet sich unter Berücksichtigung der einzelnen Kornanteile eine Gesamtoberfläche von 86,13 cm^2/cm^3. Die Übereinstimmung mit der direkten Messung ist also sehr gut. Bei stärkeren Unterschieden in der Korngröße muß allerdings mit Störungen gerechnet werden, weil sich beim Einfüllen des Sandes in die Meßzelle Entmischungserscheinungen nicht ganz vermeiden lassen. In solchen Fällen ist eine vorherige Trennung durch Siebung erforderlich.

Bei diesem Sandgemisch, dessen einzelne Körner ziemlich regelmäßig geformt sind (vgl. Fig. 20), ergab auch die Berechnung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe des mittleren Korndurchmessers der Einzelfraktionen befriedigend den aus der Permeabilität des Sandbettes errechneten Wert, wie sich aus folgender Aufstellung ergibt:

Kornfraktion mm	Mittlerer Durchmesser cm	Oberfläche cm^2/g
1,5 —1,0	0,125	4,21
1,0 —0,75	0,0875	12,23
0,75—0,6	0,0675	3,138
0,6 —0,2	0,04	11,67
		31,248

Daraus ergibt sich ein Wert für O_v von 81,21 cm^2/cm^3, also trotz Annahme strenger Kugel- oder Würfelform nur unerheblich niedriger.

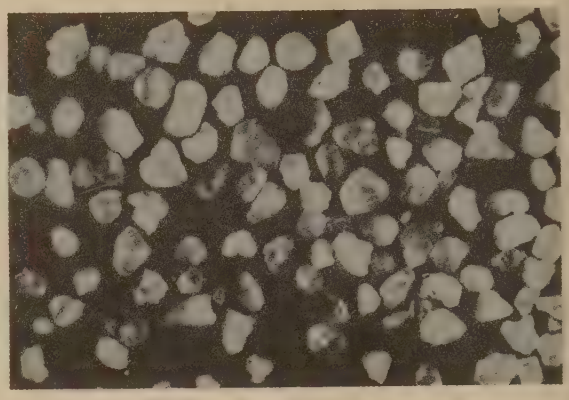


Fig. 20

c) Vergleichende Oberflächenmessungen bei Wasser- und Luftdruckströmung:

Mit zunehmender Feinheit wird die Oberflächenmessung mittels Wasserdurchströmung schwieriger und problematischer. Die Größen L werden zu klein, um mit der erforderlichen Genauigkeit abgelesen werden zu können, und die Gefahr des Mitreißens von Pulverpartikeln durch den Flüssigkeitsstrom wird immer größer. Außerdem wird es mit zunehmender Kornfeinheit immer schwieriger, eine genügend feinmaschige Unterlage für das Mineralmehl zu finden, die nicht schon durch ihren eigenen Strömungswiderstand die Resultate verfälscht. Dazu tritt die grundsätzliche Schwierigkeit der scheinbaren Partikelvergrößerung durch adsorbierte Flüssigkeitsfilme und Änderungen des Dispersitätsgrades durch Flockung. Es wurde deshalb als zweckmäßig erkannt, etwa von Oberflächen von 100 bis 200 cm^2/cm^3 ab nur mit Luftdurchströmung zu arbeiten, was nach vorliegenden Beobachtungen auch schon von etwa 40 cm^2/cm^3 an möglich ist. In einem gewissen Bereich können die mit beiden Anordnungen erhaltenen Oberflächenwerte gut verglichen werden und bestätigen dabei die gute Reproduzierbarkeit ihrer Ergebnisse (vgl. Tabelle VI).

Tabelle VI.

Stoff	Spez. Oberflächen Wasserdurchfluß cm^2/cm^3	Luftdurchfluß cm^2/cm^3
Sand		
1,0 —0,75	86,2	86,2
1,5 —0,2	106,4	100,5
0,75—0,09	237	235
0,2 —0,6	230	228
0,2 —0,06	427	432
Seesand	460	453

Nach diesen allgemeinen Darlegungen über Oberflächenbestimmungen durch Permeabilitätsmessungen werden nun die nach dieser Methode

ermittelten Oberflächen der in Frage stehenden neun Mineralpulver angegeben und in Beziehung zu anderen Kennzahlen gebracht. Alle Messungen wurden mit Luftdurchströmung ausgeführt und nach folgender Formel ausgerechnet, welche die Viskosität der Luft und die Quecksilberfüllung des Manometers berücksichtigt.

$$Og = \frac{3858}{\varrho\,(1-\varepsilon)}\sqrt{\frac{\varepsilon^3 \cdot F \cdot h}{L \cdot Q}}. \qquad (7)$$

Zunächst wird wieder ein Berechnungsbeispiel und zwar für Mikroasbest gegeben:

$$\varrho = 2{,}94.$$

Einwaage	4 g
Höhe der Probe L	1,55 cm
Gesamtvolumen	5,066 cm³
Mikroasbestvolumen	1,361 cm³
Freies Volumen	3,705 cm³
Porosität	0,7312 cm³

h =	cm Hg	4,73	5,34	4,86	5,80
Q =	cm³/sec	0,685	0,760	0,710	0,820
Og =		**11470**	**11300**	**11420**	**11610** cm²/g

In Tabelle VII sind nun die Werte der spezifischen Oberflächen der Mineralpulver den aus der Sedimentationsanalyse berechneten Oberflächen gegenübergestellt.

Tabelle VII.

Mineralpulver	*Og* berechnet cm²/g	*Og* direkt bestimmt cm²/g
Basaltmehl	1227	2 290
Quarzmehl	4262	6 020
Kalkmehl	4791	6 670
Schiefermehl	3786	6 900
Filitglimmermehl	3481	9 700
Kaolinmehl	6217	10 520
Asbestine	4823	10 380
Mikroasbest	5003	11 150
Kieselgur	5848	25 700

Die Fehler der direkten Oberflächenbestimmung überstiegen in keinem Falle ± 3 Proz. Sie waren bei den größten Oberflächen am geringsten (unter ± 1 Proz.) und am größten bei dem relativ groben Basaltmehl, offenbar wegen der beim Einfüllen glatter Pulver nicht völlig zu vermeidenden Entmischung.

Die direkt bestimmten *Og*-Werte sind naturgemäß bei allen Mineralpulvern höher als die berechneten, weil dabei auch die der Berechnung nur teilweise zugänglichen Anteile unter 1 μ mit erfaßt werden und vor allem der große Einfluß der Oberflächenrauhigkeit und der von der Kugel- bzw. Würfelgestalt abweichenden Kornform. Damit werden auch die Widersprüche beseitigt, die sich in Tabelle III beim Vergleich der berechneten Oberflächen mit der Steigerung der Erweichungspunkte ergaben.

Soweit nach den obigen allgemeinen Ausführungen noch eine Bestätigung der Richtigkeit der Methode erforderlich erscheint, konnte diese durch Messungen an Pulvergemischen erbracht werden. Es wurden folgende Mischungen hergestellt und gemessen:

Mischung 1:1	*Og* best. cm²/g	*Og* ber. cm²/g
Mikroasbest und Kalkmehl	9 060	8 910
Mikroasbest und Kieselgur	18 300	18 425
Mikroasbest und Quarzmehl	8 810	8 585
Kieselgur und Kalkmehl	16 810	16 185

Die Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte ist also recht gut. Größere Abweichungen treten bei solchen Mischungen allerdings dann auf, wenn beide Komponenten stark verschiedene Korngrößen aufweisen. In solchen Fällen ist offensichtlich eine über das ganze Volumen gleichartige Mischung nur schwierig zu erhalten.

Als weitere Bestätigung für die Richtigkeit der experimentell erhaltenen spezifischen Oberflächen kann auch die Feststellung gelten, daß ein einfacher Zusammenhang von *Og* bzw. O_v mit dem Schüttvolumen besteht. Im Diagramm Fig. 21 sind die spezifischen Oberflächen *Og* als Funktion der reziproken Werte der Schüttvolumina aufgezeichnet. Sie sind diesen umgekehrt proportional. In Anbetracht der immerhin zu berücksichtigenden Ungleichmäßigkeit der Mineralpulver ist die gefundene lineare Beziehung recht bezeichnend. Die in das gleiche Diagramm eingetragenen Werte für die aus der Sedimentationsanalyse berechneten spezifischen Oberflächen (+) lassen keine solche einfache Abhängigkeit erkennen. Ähnlich durchsichtige Beziehungen bestehen zwischen den experimentell ermittelten

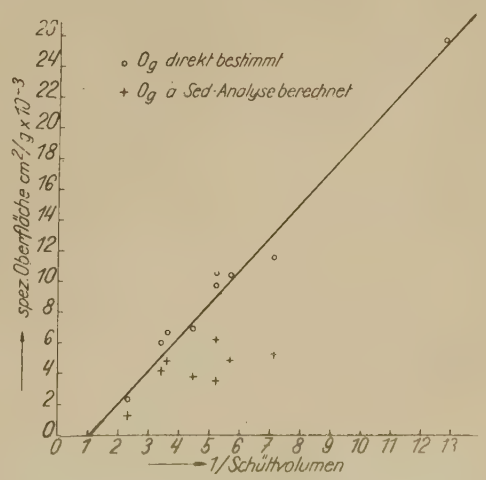


Fig. 21

spezifischen Oberflächen und der Viskositätserhöhung von Bitumen durch den Zusatz von Mineralpulvern, worüber in der III. Mitteilung eingehend berichtet werden wird.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Untersuchungsverfahren für Mineralpulver sind die mikroskopische Prüfung auf Korngröße, Kornverteilung und Kornform, die Feststellung des Schüttvolumens und die direkte Ermittelung der spezifischen Oberfläche durch Permeabilitätsmessungen an Pulversedimenten. Die Bestimmung der Kornverteilung durch die Sedimentationsanalyse und besonders die Berechnung der spezifischen Oberfläche aus ihren Ergebnissen sind wegen der für sehr unregelmäßige Partikeln fraglichen Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes und wegen der notwendigen Vernachlässigung der feinsten Anteile und von Kornform und Oberflächenrauhigkeit für die Oberflächenberechnung nur beschränkt anwendbar und eignen sich nicht zum Vergleich verschiedener Mineralpulver und ihrer Stabilisierungswirkung auf Bitumen. (Weitere Teile folgen.)

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Bartell, F. E., und P. H. Cardsell, **Reproduzierbare Kontaktwinkel an reproduzierbaren Metalloberflächen, I.** (J. Amer. chem. Soc. **64**, 494, 1942.)

Auf Pyrexglas wurden Ag oder Au im Vakuum bei 10^{-5} mm Druck aufgedampft. Bei Aufsatz von Wassertropfen zeigt sich das Hydrophoberwerden der Metalle durch adsorbierte Luft. Das Wasser sucht diese zu verdrängen. Nachdem der Wassertropfen einige Minuten auf dem Metall gestanden hat, haftet sein Rand besonders fest. Dadurch kommt es, daß sich der Kontaktwinkel beim Eintrocknen immer mehr abflacht. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Suhrmann, R., und H. Schnackenberg-Breslau, **Über den Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus den ungeordneten in den geordneten Zustand.** (Z. Physik **119**, 287, 1942.)

Ni, Cu, Fe, Pb, Bi, Ag, Au oder Pt wurden im Hochvakuum verdampft und auf gekühlten Flächen (64° abs.) zu 10 bis 100 mμ dicken Schichten kondensiert und die Widerstandsverminderung beim Erwärmen auf 75,5° abs., 182,5° abs. usw. festgestellt. Sie erfolgt durch den Zusammenstoß zweier gestörter Zentren und die anschließende Ankristallisation an die vorhandenen Kristallisationskeime. Das ist möglich, wenn ihre thermische Energie [Berzelius-Effekt] beim Zusammenstoß zweier Zentren gleich der Schwingungsenergie der Gitterbausteine ist. Das Ankristallisieren der ursprünglich gestörten Zentren kann demnach als Quantenvorgang aufgefaßt werden. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Schwab, G.-M., und A. Issidoridis-Piräus, **Über einen photochemischen Grenzflächenvorgang.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1048, 1942.)

Die Braunfärbung des gelben Uranylnitrats im UV tritt nur ein, wenn es an Al_2O_3 oder ZnO adsorbiert ist. Saure Reaktion verhindert die Kationenadsorption und damit diese Lichtreaktion. Nichtadsorbierende Stoffe, wie SiO_2, Glaspulver und SnO_2 sind nicht wirksam. R. E. Lg.

Schwarz, R., und A. Pflugmacher-Königsberg, **Einige neue Halogenide des Siliziums, V.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 1062, 1942.)

Darstellungsmethoden für das Tetra- und Hexajodid des Siliziums. Bei der thermischen Zersetzung des Si_2J_6 entsteht neben SiJ_2 ein ungesättigtes $(SiJ)_x$, das als hochpolymere kettenförmige Si-Verbindung angesehen wird. Bei der Hydrolyse des SiJ tritt ein neues Oxyhydrid des Si auf: das $(Si_2O_3H_4)_x$. Bei thermischer Zersetzung im Vakuum wird dieses Oxyhydrid über $(Si_2O_3H_3)_x$ und $(Si_2O_3H_2)_x$ zu einem Gemisch von SiO_2 und Si abgebaut. Die vom Siliziummonojodid zugänglichen neuen Si-Verbindungen können langkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen an die Seite gestellt werden. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Jirgensons, B.-Riga, **Molekulargewichtsbestimmungen durch Fällungstitration.** (J. prakt. Chem. N. F. **161**, 80, 1942.)

Das von H. Staudinger 1934 vorgeschlagene Verfahren, aus der zum Trübungsbeginn führenden Menge eines Fällungsmittels Schlüsse zu ziehen auf die Molekulargewichte der Lösungen einer polymerhomologen Reihe wird hier u. a. auch auf Lösungen von Gelatine und ihrer verschiedenen Abbaustoffe angewandt. Es wird berechnet für eine elektrodialysierte Gelatine 90000, Abbauprodukt I 31600, II 12800, III 8900, IV 2500, V 900. Die Kryoskopie ergibt für IV eine Abweichung von — 8,5 Proz., für V von — 29 Proz. (Bei einem Abbauprodukt des Kaseins steigt die Abweichung auf + 40 Proz., bei Lysalbinsäure auf + 91 Proz.). R. E. Lg.

König, W.-Wiesbaden, **Über die Ausdehnung von Anstrichfilmen bei der Quellung.** (Korros. u. Metallschutz **18**, 190, 1942.)

Freie Filme von Nitrozellulose (mit oder ohne Weichmachern und Harzen), Alkydharzlacke, Öl- und Lackfarben wurden 50 μ dick durch Tauchen auf amalgamiertem Weißblech und Abziehen nach 24-stündiger Trocknung hergestellt. Nach 18 Monate langer Alterung unter gewöhnlichen Verhältnissen wurden 10×40-mm-Streifen daraus zwischen zwei Gläsern längere Zeit der Einwirkung von destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur ausgesetzt und

dann nach bestimmten Zeiten die Längenzunahme gemessen. Bei den Nitrozellulosen ist die Dehnung viel geringer als bei den Ollacken. Steigender Ölgehalt vermehrt bei letzteren die Dehnung. Zusatz von Rizinusölfettsäuren bringt bei Alkydharzen viel geringere Dehnung als solcher von Leinölfettsäuren. Die Pigmente vermehren die Dehnung der Leinölfarben. [Die Einlagerungen werden wahrscheinlich teilweise dadurch die durch Quellung bedingte Dehnung vermehren, daß sie den Zusammenhang der Lackteilchen vermindern. In diesem Sinne wirken auch manche erdige Füllstoffe im Papier, obgleich sie selber kein Wasser aufnehmen. Ref.] R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Lärz, H., **Beiträge zur Pathologie der Chloroplasten.** (Flora 35, 319, 1942.)

Aus den mancherlei Befunden seien an dieser Stelle nur die folgenden herausgegriffen. Der Störung des Teilungsmechanismus der Plastiden durch Rb und Cs wirken Ca-Ionen entgegen. Zahlreiche der untersuchten Alkaloide, durch welche unter Abhebung einer farblosen, nach der Farbreaktion lipoidreichen Grenzschicht Vakuolen ausgebildet werden, verhalten sich in der Aufnahmefähigkeit wie basische Farbstoffe; im sauren Bereiche sind sie elektroadsorptiv in der Zellwand gespeichert, im alkalischen (optimal bei p_H 8,2—8,6) treten sie als Molekeln in die Zelle ein. Die Vakuolisation wird mit einer durch die Alkaloidwirkung erfolgten Impermeabilität der Plastidengrenzschicht für die assimilierten Zucker gedeutet; damit stimmen Versuche der Ausschaltung der Assimilation und Einwirkung von Verdunklung, Kälte, Phenyl-Urethan oder plasmolysierender Lösungen wie die Vitalfärbungsversuche mit Rhodamin B und 6 G überein. Plasmolytisch werden in den Zellen mit vakuolisierten Plastiden osmotische Werte von 1,2 Mol Traubenzucker gefunden. —r.

Gabrielsen, E. K.-Kopenhagen, **Einfluß der Lichtfaktoren auf die Kohlensäureassimilation der Laubblätter.** (Dansk Bot. Ark. **10**, 1, 1940.)

Die Spektralassimilationskurve grüner Blätter von Sinapis, Fraxinus und Corylus mit Maximum im Orangerot unterscheidet sich von jener grüner Algen mit Maximum im Violettblau; der Unterschied wird aus der Absorption der betreffenden Assimilationsorgane erklärt (bei Algen infolge geringeren Blattgrüngehaltes pro Flächeneinheit stärkere Absorption des violettblauen Lichtes). Rote Blätter assimilieren in Abhängigkeit von der dabei höheren Absorption des Anthozyans stärker im Violettblau als im Grüngelb. Durch Messung der Beleuchtungsintensität in absoluten energetischen Einheiten ist eine Berechnung der assimilatorisch wirksamen, chemisch gebundenen Lichtenergie möglich; die maximale Energiebindung durch die Laubblätter beträgt in schwach orangerotem Licht 16 — 17, in vollem Sonnenlicht im Sommer 2 Proz. —r.

VI. Biochemie und Medizin.

Tischler, G.-Kiel, **Polyploidie und Artbildung.** (Naturwiss. **30**, 713, 1942.)

Wie Kolchizin kann auch ein Temperaturschock, d. h. Wechsel von hoher und tiefer Temperatur zur Verhinderung der Reduktionsteilung und damit zur Polyploidie bei höheren Pflanzen führen. Hierdurch wird manche Artbildung zustande gekommen sein. Mit dem Übergang zu nördlichen Gegenden nimmt die Zahl der polyploiden Pflanzen zu. [Es ist von anderen Forschern darauf aufmerksam gemacht worden, daß mit der Anzahl der Gene die osmotische Aktivität der Zellen zunimmt. Sind dadurch die polyploiden Formen des Nordens kälteresistenter? Ref.] R. E. Lg.

Volkert, M.-Kopenhagen, **Beziehung zwischen Immunität, retikuloendothelialem System und Antithrombin.** (Biochem. Zeitschr. **309**, 337, 1941.)

Bei der Immunisierung von Kaninchen mit Eialbumin, Edestin und prothrombinfreiem Rinderplasma erfolgt die Zunahme der Antithrombinmenge, die bekanntlich auf die Gerinnungszeit des Versuchstierblutes keinen Einfluß hat, im gleichen Rhythmus wie die Antikörperbildung und ist wie diese durch nicht überschreitbare Maximalwerte begrenzt. Die immunisatorische Behandlung mit einer Pneumokokken-Mischvakzine der Typen 1, 2, 4 und 5 ergibt kein Anwachsen der Antithrombinmenge. Ein Zusammenhang zwischen der Antithrombin- und der Antistoffbildung geht auch aus der Unmöglichkeit hervor, den Antithrombingehalt bei Blockade des retikuloendothelialen Systems mit Tusche zu steigern. Manche Beobachtungen sprechen aber für die Anwesenheit zweier verschiedener Antithrombinkomponenten im Blutserum, von denen nur die eine, etwa 20 Proz. der Gesamtmenge betragende, an das Retikuloendothelsystem geknüpft zu sein scheint, denn mehr läßt sich durch Tuscheinjektion bei normalen Kaninchen und Katzen nicht zum Verschwinden bringen. Die zweite, etwa 80 Proz. der Gesamtmenge ausmachende Komponente, läßt sich auch durch Aderlässe nicht restlos entfernen. Sie erweist ihre Unabhängigkeit vom R. E.-System durch ihre leichte Regenerierbarkeit bei vorhandener Tuscheblockade. Zu den ersten der beiden Antithrombinarten gehören auch die im Anschluß an einen anaphylaktischen Schock (und die mit ihm verknüpfte spontane Heparinabsonderung) in der 8. — 32. Stunde gebildeten sowie die viel langsamer bei unterbundenem Ductus Choledocus entstehenden Antithrombine, weil diese beiden Arten in Gegenwart von tuscheinaktiviertem R. E.-System nicht produziert werden können. Sch.

Havemann, R.-Berlin, **Ein neues lichtelektrisches Kolorimeter. III. Mitt.: Messungen bei konstanter Temperatur.** (Biochem. Zeitschr. **309**, 378, 1942.)

Störungen, die bei absolutkolorimetrischen Messungen mit polychromatischem Licht durch Schwankungen der Glühfadentemperatur der Kolorimeterlampe entstehen, können durch Einschalten eines Schiebewiderstandes von 80 Ohm und ein blaues Filterglas (Schott, BG 7) von 1 mm Stärke in den Stromkreis der Glühlampe behoben werden. Für fortlaufende Messungen bei konstanter Temperatur werden in der Arbeit abgebildete Küvetten mit Durchflußvorrichtung, Mantel oder Rührer vorgeschlagen. Sch.

Widenbauer, F., und Ch. Reichel-Poseh, **Die verschiedenartige Wirkung gerinnungsaktiver Substanzen.** (Biochem. Zeitschr. **309**, 415, 1941.)

Den zuvor (Biochem. Zeitschr. **309**, 415, 1941) nachgewiesenen chemischen Unterschieden zwischen den gerinnungsaktiven Substanzen aus Hirn einerseits und aus Lunge, Herz und Schilddrüse andererseits entsprechen Verschiedenheiten in der Wirkungsweise. Das alkohollösliche Kephalin vermag wie der gesamte Gehirn-Lipoidextrakt bei Behandlung mit gelagertem (thrombinfreiem) Rinderserum Thrombin zu bilden

und besitzt somit Thrombokinase-Eigenschaften. Im Gegensatz hierzu sind die zwar ebenfalls gerinnungsbeschleunigend wirkenden lipoidfreien und eiweißhaltigen Gewebsextrakte aus Lunge, Herz und Schilddrüse nicht zur Thrombinbildung befähigt. Andererseits zeigen die mit Petroläther und Benzol aus diesen Organen isolierten Lipoide wie die aus Gehirn Thrombokinasewirksamkeit. Sch.

Bucherer, H., und C. Enders-München, **Abbau von Histamin und Nikotin durch Bakterien.** (Biochem. Zeitschr. **310**, 222, 1942.)

Aus fruchtbarer Ackererde und aus Faulschlamm konnten drei obligat aerob wachsende Bakterienstämme reingezüchtet werden, die sich durch eine elektive Kultivierung auf Nährlösungen mit Nikotin als alleiniger Stickstoff- und Kohlensäurequelle auszeichneten. Als Nachweismethode für den Nikotinabbau hat sich das Destillationsverfahren von Pfyl-Schmidt (Handbuch für Lebensmittelchemie von Bömer, Juckenack und Tillmann, Bd. VI, 295) gut bewährt.

Ebenfalls aus Ackererde konnte ein histaminabbauendes Bakterium isoliert werden, das sich in einer Lösung von 5 g Histamin, 5 g $CaCO_3$, 0,5 g KH_2PO_4 und 0,6 g $MgSO_4$ in 1000 ccm Leitungswasser elektiv kultivieren ließ. Der betreffende Mikroorganismus war ein gramnegatives Stäbchen, das der Fluoreszens-pyozyaneusgruppe nahesteht. Auch das Bakterium pyocaneum erwies sich zum Histaminabbau befähigt, was mit Hilfe von Paulys und Nesslers Reagens qualitativ nachgewiesen wurde. Weder das nikotin- noch das histaminabbauende Prinzip konnte zellfrei gewonnen werden. Sch.

Eggers, H.-Reichsgesundheitsamt, **Ein Elektrodengefäß für Redoxpotentialmessungen.** (Biochem. Zeitschr. **310**, 231, 1942.)

Das neue Elektrodengefäß stellt eine Verbesserung des von Eggers und Mohr (Biochem. Zeitschr. **302**, 211, 1939) beschriebenen Modells dar und enthält an Stelle eines mit zahlreichen Bohrungen versehenen Gummistopfens einen mit Schliff und Haltespiralen versehenen Glasaufsatz, der eine Glasplatte mit sechs Kreisbohrungen für kleine Gummistopfen trägt. Sch.

Eggers, H., und H. Dieckmann-Reichsgesundheitsamt, **Zwei saure Redoxindikatoren aus der Oxazinreihe. Zugleich ein Beitrag zur Semichinontheorie.** (Biochem. Zeitschr. **310**, 233, 1942.)

Einem Bedarf an Redoxindikatoren vom Normalpotential von etwa + 0,100 mit saurem Charakter, guter Wasserlöslichkeit in allen Oxydationsstufen und Beständigkeit bei p_H 7,0 nachkommend, wird von den Autoren das 3-Dimethylamino-7,9-dikaliumsulfonatphenonaphthoxazin, E_0' p_H 7 = + 0,115 *V* mit einem Absorptionsmaximum im Sichtbaren bei 530 mμ und das 3-Dimethylamino-9,12-dinatriumsulfonatphenonaphthoxazin, E_0' p_H 7 = + 0,105 *V* mit einem Maximum der Lichtabsorption bei 540 mμ hergestellt. Beide Redoxindikatoren sind für biologische Zwecke geeignet. Das besser lösliche R-Säurederivat setzt aus elektrodialysierter Rinderhämoglobinlösung entsprechend seiner Potentiallage 77 Proz. des angelagerten O_2 in Freiheit. Sch.

Macovski, E., und G. Stan-Bukarest, **Künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität lebender Membranen. I. Mitt.: Prüfung einiger Vergiftungsgleichungen an der Oxalsäurepenetration durch Cellophanmembran.** (Biochem. Z. **310**, 255, 1942.)

Die bei der Vergiftung von Atherina hepsetus mit Strychnin experimentell gefundene Vergiftungsgleichung $(c - c_0)\,\tau = k$, in der die Vergiftungszeit τ durch das antekritische Vergiftungssymptom der Atemfrequenzminderung definiert und zu der Giftkonzentration c, bzw. der maximalen ungiftigen Konzentration c_0 in Beziehung gesetzt wird, hat auch für die Oxalsäurepenetration durch die Cellophanmembran einer künstlichen Kieme Gültigkeit. Mit Hilfe dieses Modells, bei dem die durch die Membran permeierte Oxalsäure nach Passieren eines aus Glasperlen und engen Glasröhren bestehenden Kapillarsystems eine Art künstliches Vergiftungssymptom mit der Entfärbung von Kaliumpermanganat auslöst, läßt sich auch die für postkritische Vergiftungserscheinungen in vivo gefundene Vergiftungsgleichung $(c - c_0)\,(\tau - \tau_0)$ nachprüfen. In ihr bedeutet τ_0 die Summe aller Zeitfaktoren, die von der „beobachteten" Vergiftungszeit in Abzug zu bringen sind, wenn wie bei dem diesbezüglichen Grundversuch der Vergiftung von Gasterosteus aculeatus mit Propionsäure der Tod der Tiere, der mit der „tatsächlichen" Vergiftungszeit nicht übereinstimmt, als testbares Vergiftungssymptom benutzt wird. Die Analogie zwischen den in vitro ausgeführten „Vergiftungsversuchen" und den in vivo mit Fischen erzielten Ergebnissen ist auch in diesem Falle eine sehr weitgehende.

Es kann nun gezeigt werden, daß die Permeabilität der Oxalsäure durch die künstliche Kieme mit dem Diffusionsgesetz von Fick in Einklang steht. Damit ergibt sich auch für die beiden Vergiftungsgleichungen, die sich im Grunde nur durch formale, durch Besonderheiten der Zeitbestimmung bedingte Abweichungen unterscheiden, die Gültigkeit des Fickschen Diffusionsgesetzes. Sch.

Bamann, E., und O. Schimke-Tübingen, **„d-Peptidase" in wachsenden Teilen älterer Pflanzen. VI. Mitt.: Zur Kenntnis der Peptidasen.** (Biochem. Zeitschr. **310**, 302, 1942.)

Nicht nur die in vorhergehender Untersuchung behandelten jungen Keimpflanzen, sondern auch wachsende Teile älterer Pflanzen enthalten außer den bekannten l-Peptidasen auch in geringer Menge d-peptidspaltende Enzyme. Im Spargelsproß ist das Köpfchen besonders reich an Peptidasen, deren Wirksamkeit mit dl-Leuzylglyzin geprüft wird. Hierbei zeigt sich, daß das die l-Komponente spaltende Prinzip wie in noch ausgesprochenerem Maße die d-Peptidspaltung, durch Mangan aktiviert wird. Cystein hat neben Mangan auf die l- und d-Spaltung keinen größeren Einfluß. Bei Verwendung von Azetontrockenpräparaten fällt die leichte Wasserlöslichkeit der Peptidasen auf, derzufolge die Rückstände bereits nach zweistündiger Extraktion nur noch 10—20 Proz. der ursprünglichen Wirksamkeit aufweisen.

In der noch nicht ausgewachsenen Gerstenähre wird ebenfalls eine gute peptidatische Wirksamkeit angetroffen. Hier entspricht bei 240 stündiger Versuchsdauer einer 73proz. Spaltung des d-l-Leuzylglyzins eine 32proz. Spaltung der reinen d-Komponente bei Mangansalzzusatz. Die zur Ermittlung dieser Werte benutzte Titrationsmethode von Willstätter und Waldschmidt-Leitz führt bei der Untersuchung wässeriger Auszüge aus Grünmalz zu unregelmäßigen Ergebnissen. Die Ursache der beobachteten Streuungen ist noch nicht gefunden. Sch.

Macovski, E.-Bukarest, **Untersuchungen über die Permeabilität lebender Membranen. IX. Mitt.: Die Berechnung der Vergiftungskonstanten nach der**

Methode der kleinsten Quadrate. (Biochem. Z. **310**, 314, 1942.)

Es wird an einem Beispiel gezeigt, daß man die in den vom Fickschen Diffusionsgesetz abgeleiteten Vergiftungsgleichungen $(c - c_0)\,\tau = k$ und $(c - c_w)\,(\tau - \tau_w) = K$ vorkommenden Konstanten mit Vorteil nach der Gaußschen Methode der kleinsten Quadrate berechnet. (c = Giftkonzentration, τ = Vergiftungszeit, c_0 = maximale ungiftige Konzentration, c_w und τ_w = Konzentrations- und Zeitfaktor bei Beobachtung postkritischer Vergiftungssymptome).

Sch.

Warburg, O., und W. Christian-Berlin-Dahlem, **Isolierung und Kristallisation des Gärungsfermentes.** (Bioch. Zeitschr. **310**, 384, 1942.)

Das die Umwandlung von 2-Phosphoglyzerinsäure in Phosphobrenztraubensäure katalysierende Gärungsferment Enolase kann aus dem Lebedew-Saft getrockneter Bierhefe durch Fraktionierung mit Azeton und Alkohol, Fällung mit Nukleinsäure als Nukleoproteid, Erhitzen in 5proz. Magnesiumsulfatlösung bei 38 und 53°, durch Dialysieren und Trocknen in hochgereinigter Form mit nur 25 Proz. Verunreinigungen erhalten werden. Das Enolaseprotein bildet ein in Nadelform kristallisierendes Merkurisalz, das aus einer Lösung des Proteins, die in bezug auf freies Ammoniak n/10 und in bezug auf Merkurisulfat n/200 ist, durch langsames Eindunsten abgeschieden werden kann. Das Quecksilbersalz ist ebenso wie das in zyanidhaltiger ammoniakalischer Ammonsulfatlösung in freier Form ausfällbare Enolaseprotein katalytisch inaktiv. Es wird erst durch Vereinigung mit Mg-, Mn- oder Zn-salzen wirksam. Als schnelles und genaues Maß für den Enolasegehalt dient die Zunahme der durch die gebildete Phosphobrenztraubensäure ausgelöste Lichtabsorption bei Wellenlänge 240 mμ. Mit Hilfe dieses Testes gelingt es, die Kinetik der umkehrbaren Reaktion 2-Phosphoglyzerinsäure $\rightleftarrows$ Phosphobrenztraubensäure + H_2O rechnerisch genau zu erfassen. Wie sich zeigt, folgt die Reaktion einer Differentialgleichung, durch die erwiesen wird, daß die beiden phosphorhaltigen Substrate von der Enolase, und zwar mit genau gleicher Festigkeit, gebunden werden und nur in gebundenem Zustand reagieren. k_1 und k_2 sind somit als Geschwindigkeitskonstanten innermolekularer Proteidreaktionen aufzufassen. Trotz der gleich festen Bindung der Substrate ist k_1, die Geschwindigkeit der Phosphobrenztraubensäurebildung, größer als die Geschwindigkeitskonstante der Rückbildung von Phosphoglyzerinsäure.

Die Enolase zeichnet sich durch eine besondere Empfindlichkeit gegenüber Fluorid aus. Bei näherer Untersuchung der Hemmwirkung ergeben sich quantitave Beziehungen zwischen Fluorid- und Magnesiumkonzentrationen. Es ist aber nicht Magnesiumfluorid, das das Magnesium von dem Fermentprotein verdrängt, sondern ein komplexes Magnesium-Fluorophosphat, denn die spezifische Fluoridhemmung tritt nur bei gleichzeitig anwesendem Phosphat auf.

Sch.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Raub, E., und B. Wullhorst-Schwäb.-Gmünd, **Ein Beitrag zur Frage der galvanischen Glanzverzinkung.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 342, 1942.)

Die mikroskopische Untersuchung zeigt bei den Glanzschichten eine Faserstruktur, welche zum Glanz beizutragen scheint. Denn Verunreinigungen der technischen Bäder, Zusätze von Schwermetallen oder Stoffe, welche die Wasserstoffüberspannung stark herabsetzen, verhindern beides.

R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Götze, K., u. A. Reiff, **Über die Reaktion Zellulose-Formaldehyd. I.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **46**, 129, 1941.)

Die zur Verminderung der Quellfähigkeit führenden Vorgänge sind sehr verwickelt: Die Fasern können durch Säurewirkung und Temperatur dehydratisiert werden. Bei Verwendung von säureabspaltenden Salzen als Katalysatoren für den Formaldehydangriff ist die Adsorption von Kationen zu beachten. In der Faser kann sich der Formaldehyd polymerisieren. Verbindungen zwischen Formaldehyd und Zelluloseabbauprodukten können entstehen.

R. E. Lg.

Dillenius, H., **Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Zellulose und die Stabilität wässriger Wasserstoffsuperoxydlösungen.** (Jentgens Kunstseide, Kunstwolle **24**, 92, 1942.)

Die beim Angriff von H_2O_2 auf native oder hochveredelte Zellulose entstehenden kolloiden Abbauprodukte führen im neutralen oder schwach sauren Gebiet zu einer Stabilisierung des H_2O_2.

R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Baumann, H.-Chemnitz, **Über den kosmetischen Wert des Glyzerins.** (Seifensieder-Ztg. **69**, 79, 1942.)

Glyzerin findet häufig in Hautpflegemitteln Verwendung und soll angeblich darin einen kosmetischen und biologischen Wert haben. Man kennt aber günstiger wirkende und hautfreundlichere Mittel, z. B. Cetiol, ein flüssiges Wachs. An Hand von Versuchen, deren Ergebnisse graphisch dargestellt werden, zeigt Verf., daß 1,5-Pentamethylenglykol zur Verhinderung der Austrocknung von Salben und Cremes besser geeignet ist als Glyzerin.

W. G. Be.

Holiday, B. L., E. A. Kelly und L. W. Rising, **Die Bestimmung einiger physikalischer und chemischer Konstanten gewisser Reinigungsmittel.** (Seifensieder-Ztg. **69**, 107 und 131, 1942.)

An 10 verschiedenen Seifen wird der Prozentgehalt an flüchtiger und nichtflüchtiger Substanz, Feuchtigkeit, das Alkohol- und Wasserlösliche bestimmt und der p_H-Wert, die Oberflächenspannung, das Schaumbildungs- und Schmutzentfernungsvermögen und die Alkalität ermittelt.

W. G. Be.

Levitt, B., **Seifen und Verseifungsmittel. — Spezialeigenschaften der Aminseifen.** (Seifensieder-Ztg. **69**, 142, 1942.)

Einige Aminseifen werden beschrieben. Fettsäure-Aminseifen sind leicht herstellbar, ihre Alkalität ist kontrollierbar, sie besitzen ein hohes Emulgiervermögen und Öllöslichkeit. Die Verwendung in kosmetischen Reinigungscremen wird empfohlen.

W. G. Be.

Markl, R.-Kiel, **Schmierung von Heißdampfkolbenmaschinen mit Emulsionszylinderöl.** (Öl und Kohle **38**, 176, 1942.)

Zur Innenschmierung von Dampfmaschinen ist nur eine geringe Ölmenge notwendig, meist wird in der Praxis ein Vielfaches dieser Menge angewandt, wodurch Schwierigkeiten bei der Abdampfentölung eintreten. Durch Einsatz von Emulsionszylinderöl auf Voltolbasis kann bei gleicher Schmierwirkung

etwa die Hälfte Öl eingespart werden. Derartige Öl-in-Wasser-Emulsionen werden seit Jahren mit Erfolg bei der Deutschen Reichsbahn benutzt. W. G. Be.

n) Wasser.

Splittgerber, A.-Berlin, **Die Kieselsäure und ihre Bedeutung im Hochdruck-Kesselbetrieb.** (Mitt. Ver. Großkesselbes. **73**, 206, 1939.)

Schon beim Hinweis auf die geologische Herkunft der SiO_2 in den Oberflächen- und Bodenwässern (wenige mg/Liter in härteren, bis 50 mg/Liter in weicheren) zeigt sich keine vollkommene Sicherheit darüber, was zum echt- und was zum kolloidgelösten zu rechnen ist. Es heißt: „teils in kolloider Form als Metakieselsäure H_2SiO_3, teils in echter Lösung als Alkali- oder Erdalkali- oder Metallsilikat, wobei über letzteren Punkt noch keine Übereinstimmung herrscht."

In Alkalisilikaten (Wasserglas) herrscht das Ion der Dikieselsäure Si_2O_5 vor. In einer n/10-Lösung von Natriummetasilikat Na_2SiO_3 sind etwa 30 Proz., bei der des Natriumdisilikats $Na_2Si_2O_5$ etwa 5 Proz. hydrolytisch gespalten.

Neben dem bekannten Angriff, besonders von überhitztem Wasser auf Glas, wird darauf aufmerksam gemacht, daß Kesselspeisewasser aus dem Filterkies hinter der Enthärtungsanlage SiO_2 aufnehmen kann. Polykristalliner Kies gibt sie viel leichter ab als der einkristalline. Auch Permutite können SiO_2 abgeben. Basenaustauscher auf Kohlen- oder Kunstharzbasis sind frei davon.

Die bei 260° C einsetzende Flüchtigkeit der SiO_2 mit dem überhitzten Wasserdampf führt zu einem sehr störenden Belag der Turbinen mit SiO_2-Gel. Deshalb ist eine weitgehende Entkieselung des Wassers nötig. Auch kolloidchemische Verfahren werden hierzu benutzt, z. B. die Adsorption auf neu entstehendem $Al(OH)_3$. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Hirschler, J.-Dahlem, **Färbung der Chromosomen mit Osmium.** (Naturwiss. **30**, 643, 1942.)

Nach Fixierung mit dem essigsauren Gemisch nach Hermann konnten in gewissen Geweben mit 2proz. Osmiumsäure die Chromosomen gefärbt werden. Das war nur bei einer gewissen Eindringungstiefe der Fall, wo die Osmiumfärbung nicht schwarz, sondern (höher dispers) braun auftrat. Durch Vergleichsfärbungen nach Feulgen konnten zwar gleiche Bilder erzeugt werden, aber die Ergebnisse sprechen dagegen, daß die zur Nuklealfärbung führenden Gruppen auch die Osmiumreduktion herbeigeführt haben. Es wird vermutet, daß in den Chromosomen vorhandene Lipoide letztere veranlaßt haben. R. E. Lg.

Weier, E., **Faktoren, welche die Reduktion des Silbernitrats durch Chloroplasten beeinflussen.** (Amer. J. Botany **25**, 501, 1938.)

Nach Molisch (1918) vermögen nur lebende Chloroplasten $AgNO_3$ zu reduzieren. — Abtötung mit Chloroform- oder Toluol-Dämpfen, welche die Reduktion des $AgNO_3$ verhindern, bedingen auch Ausbleiben der Indophenol-Reaktion auf Askorbinsäure. Abtötung in einer Wasserstoffatmosphäre, welche die Oxydation der Askorbinsäure verhindern, führen zu einer Erhaltung der $AgNO_3$-Reduktion. Das spricht für eine wesentliche Mitwirkung der Askorbinsäure bei dieser Reaktion. Die Angabe über die sehr verschiedenartige Ablagerung des reduzierten Silbers in den Zellen deuten aber darauf hin, daß der reduzierende Stoff während des Eindringens des $AgNO_3$ durch Diffusion verlagert werden kann. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Schwen, G., **Kunststoffe in der Textilindustrie.** (Melliand Textilber. **23**, 25, 1942.)

In der Textilindustrie sind die Verwendungsarten von Kunststoffen und Kunstfasern aus umgewandelten Naturprodukten, wie Zellite, Tylosen, Cellappret, ferner Zelluloseregenerate in Form von Kunstseide und Zellwolle allgemein bekannt, aber auch rein synthetische Kunststoffe stehen der Textilindustrie heute für viele Verwendungszwecke zur Verfügung. Für den Textilmaschinen- und Apparatebau eignen sich als Austauschwerkstoffe und zur Lösung spezieller textilchemischer Probleme besonders Phenoplaste, Aminoplaste und die Polymerisate aus Vinylchlorid, Methakrylsäureester, Butadien, Isobutylen und Styrol. Die Materialien finden Verwendung sowohl als selbständige Konstruktionselemente, als auch zum Auskleiden von Färbe- und Bleichapparaturen, Behältern für Säuren und Laugen.

Auch als Appreturen finden rein synthetische Kunststoffe steigende Verwendung, hierzu kommen in Frage Aminoplaste, Alkydharze sowie Polymerisate und Mischpolymerisate aus Vinylchlorid, Vinylazetat, Vinyläthern, Akrylsäureestern, Methakrylestern, Isobuthylen und Styrol. Zur Erhöhung der Knitter- sowie der Naßreiß- und Scheuerfestigkeit von Zellwoll- und Kunstseidengeweben können Aminoplaste Verwendung finden, die man auch in Form ihrer Ausgangsstoffe auf die Faser aufbringt, z. B. Dimethylharnstoff und Formaldehyd, und die dann durch Kondensation in bzw. auf der Faser fixiert werden. Dispersionen oder Lösungen thermoplastischer Polymerisate in Wasser oder organischen Lösungsmitteln können durch Klotzen oder Streichen auf die Gewebe aufgebracht werden oder können in Form von Pasten aus Kunststoffen und Plastifizierungsmitteln aufgestrichen werden, danach läßt man bei höheren Temperaturen durchgelatinieren. In der Streichappretur werden Kunststofflösungen oder -diseprsionen für sich oder als filmbildende Hilfsmittel in Mischung mit anorganischen oder organischen Pigmenten, Füllstoffen und Weichmachern verwendet. Soll das Gewebe wasserabstoßend gemacht werden, so kann bei der Klotzappretur das Hydrophobierungsmittel gleichzeitig mit dem Kunststoffappreturmittel aufgebracht werden, während bei der Streichappretur eine Vorbehandlung notwendig ist.

Zur Herstellung rein synthetischer Gewebe kommen heute in Betracht die PeCe-Faser aus Polyvinylchlorid und die Superpolyamidfaser. Die PeCe-Faser kommt wegen ihrer thermoplastischen Eigenschaften für Bekleidungszwecke im allgemeinen nicht in Frage, ihre Hauptmerkmale sind Säure- und Alkalibeständigkeit sowie Bakterienfestigkeit. Diese Faser eignet sich daher ausgezeichnet zur Herstellung von Filtertüchern, von Säureschutzkleidung, Fischernetzen usw. Die Superpolyamidfaser (Perlonseide) zeichnet sich durch hohe Zerreißfestigkeit, Elastizität und durch hohe Wärmebeständigkeit aus. Dieses Material eignet sich z. B. zur Herstellung von Strümpfen und Nähseiden, aber auch weitere große Verwendungsgebiete werden für dieses Produkt erschlossen werden können. W. G. Be.

Bücherbesprechungen.

Elektronenmikroskopie. Bericht über Arbeiten des AEG.-Forschungs-Institutes. Herausgegeben von C. Ramsauer. Dritte, vermehrte Auflage. (Berlin 1943, Springer-Verlag.) Ohne Preisangabe.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage 1940 ist in jedem folgenden Jahre vom vorliegenden Buch

eine neue Auflage herausgekommen. Nichts kann deutlicher die außerordentliche Entwicklung dieses Wissens- und Forschungsgebietes äußerlich kennzeichnen. In der Neuauflage ist das ursprünglich als Rechenschaftsbericht des AEG.-Forschungs-Institutes gedachte Buch noch mehr als früher zu einer allgemeinen Einführung in die Elektronenoptik und die Elektronenmikroskopie geworden.

Mit Stolz auf diese Ergebnisse deutscher Forschung, mit unmittelbarer Freude an den wunderschönen Bildern und mit mannigfacher Belehrung wird jeder Leser auch in die vorliegende dritte Auflage Einblick nehmen. Wo. O.

Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Hückel. 1. Band. Vierte Auflage. 8°. 658 Seiten, mit 26 Abbildungen., (Leipzig 1943, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler.) Preis geb. RM 21.80, brosch. RM 20.—.

Das rasche Neuerscheinen von Hückels „Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie" ist sehr bemerkenswert. Es zeigt einmal, daß das Interesse für die Grundfragen unserer Wissenschaft in Deutschland trotz des Krieges wach geblieben ist. Und das ist gut so, denn die angewandte Chemie kann nur gedeihen, wenn ihre Wurzeln kräftig und gesund sind. Wenn ein Buch von größerem Umfang, das sich ausschließlich an fortgeschrittene Chemiker wendet, nach 2 Jahren neu aufgelegt wird, so spricht das sicherlich für dieses Werk, das man schon heute in seiner Art als klassisch bezeichnen darf. Erfreulich ist, daß in der neuen Auflage auch die Abschnitte über Katalyse vermehrt worden sind, z. B. werden auf S. 579 und 580 die neueren Ansichten über H- und OH-Ionen-Katalyse gebracht. Es wäre sogar erwünscht, wenn in dieser Richtung noch mehr geschehen würde. Die Theorie der heterogenen Katalyse ist für den Organiker von vordringlichem Interesse, da sie zur Hauptsache organische Reaktionen an anorganischen Oberflächen umfaßt. Auf dem Gebiet der homogenen Katalyse sollte u. a. die interessante und durchsichtige Reaktion von Diazomethan mit Alkoholen bei Gegenwart von Aluminiumalkoholat (Meerwein) nicht fehlen. Mit dem Berichterstatter werden sich alle Fachgenossen freuen, daß dieses Buch trotz der schwierigen Zeitumstände erscheinen konnte.

W. Langenbeck (Dresden).

Der Ultraschall, und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Von Prof. Dr. Ludwig Bergmann. Dritte, völlig überarbeitete und erweiterte Auflage. 8°, 457 Seiten, mit 269 Abbildungen und 47 Tafeln. (Berlin 1943, VDI-Verlag.) Preis geb. RM 25.—, für VDI-Mitglieder RM 22.50.

Nachdem in früheren Jahren die Bedeutung des Ultraschalls überschätzt worden ist, wird heute im Gegenteil der Ultraschall als Forschungshilfsmittel vielfach unterschätzt. Dabei sind gerade, wie auch aus dem vorliegenden Buch hervorgeht, in den letzten Jahren wichtige Ergebnisse in verschiedenen Zweigen der Wissenschaften erzielt worden, wobei sich gezeigt hat, daß der Ultraschall u. a. ein vorzügliches Hilfsmittel für verschiedene Meßzwecke ist.

Bei der raschen Entwicklung der Ultraschallforschung ist die neubearbeitete und auf den Stand der Gegenwart gebrachte dritte Ausgabe des vorzüglichen Buches von Prof. Bergmann sehr zu begrüßen, welches zur Zeit wohl die umfassendste Darstellung auf diesem Gebiet ist. Ein Schrifttumverzeichnis mit 1068 zitierten Arbeiten erleichtert das Eindringen in die Originalliteratur.

Die Neuauflage wird allen an Ultraschall Interessierten von großem Nutzen sein, und es ist sicher, daß sie die gleiche wohlwollende Aufnahme findet wie die vorhergehende Herausgabe.

H. A. Wannow (Dresden).

Verarbeitung von Kautschuk, Kunstkautschuk und weichgummiähnlichen Kunststoffen. Ein Schulungsbuch. Von Dr.-Ing. Paul Kluckow. 8°. 282 Seiten, mit 33 Abbildungen. (Berlin 1942, Union Deutsche Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 20.—.

Das vorliegende Buch ist weniger für den Chemiker bestimmt als für diejenigen, die in der Kautschuk verarbeitenden Industrie tätig sind. Es kann gewissermaßen als ein Führer durch ein Kautschukwerk angesehen werden; und — wie der Verf. in seinem Vorwort zum Ausdruck bringt — will er allen, die in Laboratorium oder Betrieb mit natürlichem oder künstlichem Kautschuk zu arbeiten haben, einen Ratgeber und Wegweiser in die Hand geben. Die noch nicht Eingeweihten aber sollen durch die Ausführungen in ihr Fach eingeführt werden. Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Autor — im übrigen augenscheinlich ein ausgezeichneter Pädagoge — das gesteckte Ziel erreicht hat; und nach Ansicht des Ref. ist das Buch besonders wegen der Ausführlichkeit der Schilderungen und der ausgezeichneten Entwicklung des Stoffes, wobei man niemals die Anschaulichkeit vermißt, als Einführung bestens geeignet.

Das Buch zerfällt in zwei große Abschnitte, die einander koordiniert sind. Der erste Abschnitt behandelt den Naturkautschuk, während im zweiten Teil die künstlichen Kautschuke, einschließlich einiger wichtiger Polymerisate, erörtert werden. Das Kapitel über den Naturkautschuk macht den Leser zunächst mit den Aufgaben und Methoden des Laboratoriums bekannt, um dann erst in den folgenden Unterabschnitten den Naturkautschuk mit allen Einzelheiten der Erzeugung und Verarbeitung abzuhandeln. Im zweiten, die künstlichen Kautschuke betreffenden Teil, werden zunächst die thermoplastischen Werkstoffe von der Art der Polyvinylchloride, Polystyrole, Polyakryl- und Polymethakrylsäureverbindungen und Polyvinylazetale besprochen. Dann folgen ausführliche Darlegungen über Buna und Butadienpolymerisate sowie -mischpolymerisate. Den Produkten aus Derivaten des Butadiens ist ein gesondertes Kapitel gewidmet. Eine Aufzählung einschlägiger Literatur auf dem Gebiete der Kautschuke beschließt das Buch.

Der Ref. möchte das Buch nicht nur deswegen empfehlen, weil es — wie schon hervorgehoben — eine ausgezeichnete Einführung in die Kautschukverarbeitung darstellt, sondern weil es auch bei klarer Schilderung der Zusammenhänge mancherlei Anregungen und Hinweise enthält und dem Neuling zweifelsohne vielerlei wertvolle Ratschläge und Ermahnungen erteilt. W. Scheele (Celle).

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Von Dozent Dr. Siegfried Koller. Zweite, ergänzte Auflage. Lex.-8°. XI, 73 Seiten, mit 6 Abbildungen und 15 Tafeln. (Dresden 1943, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 10.—.

Die erste Auflage dieses Werkes erschien im Jahre 1940 und wurde in dieser Zeitschrift **91**, 327 (1940) besprochen.

Wenn ein wissenschaftliches Spezialwerk in der jetzigen Zeit so rasch neu aufgelegt wird, so hat es schon dadurch gezeigt, daß es seinen Zweck erfüllt, und daß insbesondere die Beurteilung statistischer Zahlen nach graphischen Methoden den praktischen Bedürfnissen vollkommen entspricht.

Daß allen Schwierigkeiten der gegenwärtigen Zeit zum Trotz die Ausstattung dieser Auflage jener der ersten vollkommen gleichkommt, wird sich bei der praktischen Verwendung des Werkes, bei dem es auf die leichte Ablesbarkeit und Genauigkeit der graphischen Darstellung ankommt weiter aufs Beste zeigen.

Die Tafeln sind alle unverändert abgedruckt, nur an einer Stelle ist ein unwesentlicher Fehler berichtigt worden. Die Unterschiede im Text gegenüber der ersten Auflage sind gering, so wurden drei neue Beispiele den bisherigen hinzugefügt.

In literarischer Hinsicht ist seit Erscheinen der ersten Auflage ein wesentlicher Fortschritt zu verzeichnen, denn Koller hat die theoretischen Grundlagen der Methode von den Elementen ausgehend ausführlich im Abschnitt „Allgemeine statistische Methoden" des Handbuchs der Erbbiologie des Menschen, herausgegeben von G. Just (Berlin 1940), Bd. II, S. 112—212, dargestellt. H. Sirk (Wien).

Lehrbuch der physiologischen Chemie. In Vorlesungen von Geh. Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden-Halle. 11. und 12. neu bearbeitete Auflage. 8°. 358 Seiten, mit 51 Abbildungen. (Berlin und Wien 1942, Urban & Schwarzenberg.) Preis kartoniert RM 12.—.

Wie bei der früheren Auflage ist auch hier der Grundplan des Buches unverändert geblieben (siehe dazu Kolloid-Z. **99**, 230, 1942). In 29 Vorlesungen wird die physiologische Chemie behandelt. Im einzelnen sind neue Ergebnisse eingefügt und das Tatsachenmaterial auf den Stand der neuesten Forschung ausgerichtet. Vom Beginn an wird der Leser in die interessanten, die Biologie bewegenden und noch in stetem Fluß befindlichen Probleme eingeführt. Das ist die besondere Note, die sich durch das ganze Buch hindurchzieht und der starrer Formalismus geopfert ist. Dem Anfänger weitet sich sogleich der Blick, dem Fortgeschrittenen erschließt sich manche Anregung und führt ihn dazu, von sich aus zu dem biologischen Geschehen kritisch Stellung zu nehmen. Die rasche Folge der Auflagen, seit 1940 sind es bereits 6, beweist am besten, welchen Anklang das Buch gefunden hat und daß die gewählte Darstellungsart sich einen rasch wachsenden Freundeskreis erobert hat.

Strack (Leipzig).

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Eine Einführung in die Anwendungen der höheren Mathematik. Von Dr. Hugo Sirk. Dritte erweiterte Auflage. 8°. XII, 282 Seiten, mit 126 Abbildungen und 1 Tafel. (Dresden 1943, Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 11.50.

Ein Buch, das seit 1940 schon in dritter Auflage erscheint, bedarf keiner besonderen Empfehlung mehr. Verschiedentliche in Besprechungen geäußerte Wünsche z. B. nach etwas stärkerer Berücksichtigung des numerischen Rechnens sind vom Verf. dankenswert berücksichtigt worden. Im übrigen hat der Ref. selbst das Buch schon mehrfach mit bestem Nutzen nachgeschlagen, und dabei besonders begrüßt, daß in einem Anhang auch die wichtigsten Begriffe und Rechenregeln der Algebra und Geometrie zur gelegentlichen Auffrischung in diesem Buche zur Verfügung stehen. Je quantitativer Kolloidforschung betrieben werden kann, um so unentbehrlicher wird auch für uns Kolloidforscher das mathematische Rüstzeug.

Wo. O.

Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Von J. Leick-Berlin. 3. verb. Auflage. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 33.) 8°. 8/137 Seiten mit 27 Abb. und 15 Tabellen. (Dreden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 8.—.

Das Erscheinen der dritten Auflage innerhalb von wenigen Monaten beweist, daß das Buch von Leick sehr großes Interesse gefunden hat. Bei der Bedeutung, die der Wasserwirtschaft und Wasseraufbereitung in der Zukunft zukommt, wird der Leick weiterhin ein wertvoller Ratgeber sein. Da es sich um einen unveränderten Neudruck handelt, erübrigt sich eine nochmalige Besprechung in dieser Zeitschrift. [Vgl. Kolloid-Z. **97**, 247 (1941).]

K. Höll (Berlin-Lichterfelde).

Patent-Teil.

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig a. d. E.

Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.

Von Dr.-Ing. Franz Kainer [Krczil] (Aussig a. d. Elbe).
Beh. aut. und patentamtl. beeid. Zivilingenieur für techn. Chemie.

(Fortsetzung)

(Eingegangen am 1. Januar 1943)

4. Veredlung aktiver Kohle.

A. Entsäuerung aktiver Kohle.

In einer Reihe von Verfahren für die Herstellung aktiver Kohle finden als Aktivierungsmittel Säuren oder säureabspaltende Stoffe Verwendung. Diese sauren Stoffe finden auch Anwendung zur Entfernung nichtsaurer Aktivierungsmittel oder von Aschebestandteilen aus aktiver Kohle.

Die gewöhnliche Art der Entfernung dieser Säurereste aus aktiver Kohle durch Waschen mit Wasser führt nicht zu einem vollen Erfolg, da die Kohle selbst nach gründlichem Auswaschen noch Spuren von Säure oder säureabspaltenden Stoffen enthält, die sich dadurch bemerkbar machen, daß die Kohle korrodierend auf Metalle wirkt.

Nach L. Klebert und E. Rahlfs[9]) kann man nun die aktiven Kohlen von den letzten Resten von Säuren bzw. säureabgebenden Stoffen befreien, wenn man sie einige Zeit bei höheren Temperaturen, jedoch unterhalb 850° liegenden Temperaturen, mit Wasserdampf in beliebigen Öfen, z. B. Schacht- oder Drehöfen, behandelt. Die Dauer der Einwirkung hängt von der Art der Kohle und der Temperatur ab.

Eine aus Sägemehl, Pflanzenabfällen, Braunkohle oder Torf unter Chlorzinkaktivierung hergestellte Aktivkohle wird in einem Drehofen oder Schachtofen von 350° erhitzt und darin etwa 1 Stunde lang mit überhitztem Wasserdampf von 300—350° behandelt. Auf diese Weise wird der Säuregehalt der Aktivkohle beseitigt, so daß Korrosionserscheinungen nicht mehr vorkommen.

B. Herstellung von Kieselsäuregel.

Zur Herstellung von Kieselsäuregel verwendet man entweder Wasserglas oder Siliziumhalogenide, besonders Siliziumtetrachlorid.

[9]) DRP. 715067, I. G. Farbenindustrie A. G.

Bei Verwendung von Siliziumtetrachlorid erfolgt die Abscheidung der Kieselsäure bei einem bekannten Verfahren in der Weise, daß man das Siliziumtetrachlorid flüssig oder dampfförmig unter Rühren in Wasser einleitet. Dabei findet eine starke Salzsäureentwicklung statt, die nicht nur sehr lästig ist, sondern auch die Bildung konzentrierter Sole verhindert, da Kieselsäure in Gegenwart eines großen Säureüberschusses leicht ausflockt oder vorzeitig koaguliert. Durch Trocknen der ungewaschenen Gallerte läßt sich zwar die Salzsäure weitgehend wiedergewinnen, und es wird auch eine beträchtliche Ausbeute an groben Gelkörnern erzielt, doch kann man engporige Gele dabei nicht erhalten, weil der hohe Säuregehalt die Porenbildung beim Trocknen ungünstig beeinflußt.

Kieselsäuregele mit vorzüglichen Eigenschaften werden auch erhalten, wenn man Siliziumtetrachlorid mit Wasserglaslösungen umsetzt. Bei diesem bekannten Verfahren findet die lästige Salzsäureentwicklung nicht statt; eine lohnende Wiedergewinnung der aus dem Siliziumtetrachlorid abgespaltenen Säure ist aber auch hier nicht möglich.

Nach F. Stöwener und W. Ziese[10]) kann man aus Siliziumtetrachlorid unter Vermeidung der vorgenannten Nachteile Kieselsäuregel von vorzüglichen Eigenschaften erhalten, wenn man Siliziumhalogenide mit Alkylenoxyden umsetzt, das Reaktionsgemisch zwecks weitgehender Entfernung und Wiedergewinnung der organischen Verbindungen extrahiert oder vorzugsweise destilliert und es anschließend bzw. dabei so lange und bei so hohen Temperaturen trocknet, daß das Trockenprodukt eine feste, poröse, wasserlösliche Masse darstellt.

Es ist dabei besonders vorteilhaft, die Umsetzung der Siliziumhalogenide mit Alkylenoxyd so zu leiten, daß das Reaktionsprodukt ein schwach saures homogenes Sol von p_H 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4, darstellt, welches man zur homogenen Gallerte erstarren läßt und durch Waschen und Trocknen fertigstellt. Man erhält dann glasige grobe Gelkörner von großer Härte.

Leitet man dagegen die Umsetzung z. B. durch Arbeiten bei hohem Säuregehalt oder hoher Konzentration so, daß eine Fällung stattfindet, so erhält man nach dem Abtrennen, Waschen und Trocknen des Niederschlags meist nur ein pulveriges oder feinkörniges Gel.

Die selbst bei Anwendung eines Alkylenoxydüberschusses noch schwach sauren Sole, Gallerten und Niederschläge ergeben poröse Gele mit feinen Poren, hauptsächlich solchen bis zu 2 mμ Durchmesser, wenn man dafür sorgt, daß die Gallerte beim Waschen nicht alkalisch wird.

Wird die Gallerte mit alkalischem Wasser gewaschen oder legt man sie vor dem Waschen mit neutralem oder saurem Wasser erst in eine Ammoniaklösung, so daß die gewaschene Masse ein p_H oberhalb 7, zweckmäßig von 8 bis 10 aufweist, so erhält man hauptsächlich Poren von einem Durchmesser zwischen 2 und 40 mμ.

Die erhaltenen porösen Gele sind für viele Zwecke brauchbar. Sie können beispielsweise zur Adsorption von Gasen und Dämpfen aus gasförmigen Gemischen, zur Trocknung von Gasen und organischen Flüssigkeiten, zur Entfernung von Ammoniak aus Gasen usw. verwendet werden.

Die Herstellung eines solchen Kieselsäuregels kann z. B. in folgender Weise erfolgen:

In eine eisgekühlte Lösung von 250 Gewichtsteilen Äthylenoxyd in 1400 Gewichtsteilen Wasser läßt man unter lebhaftem Rühren langsam 170 Gewichtsteile Siliziumtetrachlorid eintropfen. Die wässerige Lösung wird sodann unter vermindertem Druck destilliert und dabei so weit eingeengt, daß das gebildete Kieselsol im Liter etwa 120 Gewichtsteile Kieselsäure enthält und noch deutlich kongosauer reagiert. Man gießt es in eine flache Schale aus und läßt es zu einer Gallerte erstarren.

Die Gallerte, deren p_H etwa 1,7 beträgt, wird ohne vorheriges Waschen bei allmählich auf 150° ansteigenden Temperaturen getrocknet. Die harten, noch heißen, glasigen 6—8 mm großen Körner werden mit überhitztem Dampf beladen, dann mit Wasser unter Dekantieren bei 20maligem Wasserwechsel gründlich gewaschen und anschließend bei 400° getrocknet. Das Schüttgewicht der nach dem Zerkleinern auf 0,1—1 mm erhaltenen hellbraunen Körner beträgt 69,2 g/100 ccm.

Aus einem bei 18° mit Benzoldampf zu 10 Proz. gesättigten Wasserstoffstrom wurden bei 18° von 100 Gewichtsteilen des Gels 22,6 Gewichtsteile Benzol adsorbiert, während aus einem bei 18° mit Benzoldampf gesättigten Wasserstoffstrom bei 18° von 100 Gewichtsteilen des Gels 36,6 Gewichtsteile Benzol aufgenommen werden.

Die Herstellung von geformten Kieselsäuregelen erfolgt bekanntlich in der Weise, daß man in mehr oder weniger feinkörniger Form vorliegende Kieselsäuregele mit einem Bindemittel versetzt und die Masse in bekannter Weise formt.

Als Bindemittel sind neuerdings solche in Wasser nicht oder schwerlösliche Stoffe vorgeschlagen worden, deren Erweichungspunkt unter dem Beginn der Schrumpfung der Kieselsäuregele liegt und die mit glasiger Struktur erhärten, wie z. B. Gläser, Harze, Kunstmassen und dergleichen[11]).

Als Bindemittel kommen besonders Gläser von niedrigem Schmelzpunkt, beispielsweise Bleigläser, in Betracht. Auch Gläser, die keine Kieselsäure enthalten, z. B. Borsäureglas, können verwendet werden. Für manche Zwecke sind organische Körper als Bindemittel zu bevorzugen, z. B. Naturharze oder Phenol- bzw. Harnstoff-Formaldehydharze.

Im allgemeinen lassen sich Mischungen gut verarbeiten, die auf 60 Teile Kieselsäuregel 40 Teile Glas enthalten. Das zur Anwendung kommende Kieselsäuregel ist zweckmäßig vor Beginn der Einwirkung auf das Bindemittel zu entwässern, da sonst das während des Verfahrens auftretende Wasser mit dem Bindemittel reagiert. Auch die Bindemittel sind zweckmäßig vor dem Zusammenbringen mit den Kieselsäuregelen zu entwässern. Das Gemisch aus Kieselsäuregel und Bindemittel wird bei einer etwa am Erweichungspunkt des Bindemittels liegenden Temperatur der formgebenden Behandlung unterworfen.

Kieselsäuregelkörner von einem Durchmesser von 0,15—0,3 mm werden mit der gleichen Menge entwässerter Borsäureanhydridkörner des gleichen Durchmessers innig vermischt und bei einer Temperatur von 430° 15 Minuten lang verbacken. Der erhaltene Formkörper kann aus der verwendeten Form auf üblichem Wege herausgestoßen werden und zeigt gegenüber Druckbeanspruchungen eine höhere Festigkeit als das verwendete Kieselsäuregel. Der Formkörper hat dabei die gleichen porösen Eigenschaften wie das verwendete Kieselgel.

[10]) DRP. 717651, I. G. Farbenindustrie A. G.

[11]) DRP. 710527, Deutsches Reich, vertreten durch das Oberkommando des Heeres.

Nach F. Stöwener[12]) erhält man auch geformte poröse Kieselsäuregele, die sowohl hohes Adsorptionsvermögen als auch hohe Festigkeit in sich vereinigen, wenn man als Bindemittel filmbildende Stoffe, insbesondere Lösungen dieser verwendet. Als solche filmbildende Stoffe kommen in erster Linie natürliche oder künstliche Harze bzw. deren Lösungen in Betracht. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Harnstoff- oder Phenol-Formaldhydharzen, sowie von Polyolefin- oder Polyvinylharzen.

Die Herstellung der geformten Gele kann nach mehreren Verfahren erfolgen:

So kann man beispielsweise die Harzlösung mit Wasserglas oder Kieselsäuregallerte, zweckmäßig unter allmählicher Zugabe von Säure, durch starkes Kneten vermischen und das Material mittels Strangpresse formen und sodann trocknen. Die zur etwaigen Nachkondensation erforderliche Säuremenge kann man auch in zwei Stufen verwenden, indem man zunächst einen Teil der Säure während des Knetens zusetzt, den Rest aber nach Verdünnen mit Wasser zum Waschen des durch Kneten und Formen in der Strangpresse erhaltenen Gels benützt.

Besonders schöne, harte und poröse Adsorbentien lassen sich aber erhalten, wenn man eine durch saure Kondensation erhaltene Harnstoff-Harz-Lösung mit einem durch gründliches Vermischen von verdünnter Wasserglaslösung und Säure bei p_H 3 bis 4 hergestellten, noch salzhaltigen Kieselsol zu einer klaren kolloiden Lösung vermischt, diese sodann zur Gallerte erstarren läßt, die Masse sodann in Stücke zerbricht und diese durch Waschen und Trocknen in harte Gelkörner überführt. Je nach dem p_H der Masse erhält man poröse harzhaltige Massen von verschiedener Porosität.

In einem Rührkessel, der 31 proz. Schwefelsäure enthält, läßt man unter Rühren so lange Natronwasserglaslösung vom spezifischen Gewicht 1,16 zulaufen, bis das p_H des klaren Kieselsols etwa 3,2 beträgt. Dieses Kieselsol, das im Liter etwa 120 g Kieselsäure enthält, läßt man nun, noch ehe es erstarren kann, allmählich unter starkem Rühren in eine wässerige Harnstoff—Formaldehyd-Harzlösung einfließen, die etwa 32,5 Gewichtsprozent Harnstoffharz enthält. Das Harz ist durch Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd im Molverhältnis 1 zu 2 auf saurem Weg hergestellt. Werden auf 1 Liter Kieselsol 370 g Harzlösung angewendet, so enthält das Gemisch Kieselsäure und Harz im Verhältnis 1 zu 1. Das erhaltene harzhaltige Sol wird nun in einen Trog gepumpt, in dem es, je nach dem in ihm vorhandenen p_H, mit größerer oder kleiner Geschwindigkeit zu einer homogenen Gallerte erstarrt. Durch Bedecken der zunächst noch etwas weichen Gallerte mit heißem Wasser wird die Verfestigung der Masse beschleunigt. Sodann wird sie durch Umstechen oder Umschaufeln im Trog in Stücke geeigneter Korngröße zerbrochen und im Trog durch Dekantieren gewaschen, wobei man das Waschwasser zwecks Erzielung engporigen Gels etwas ansäuert oder zwecks Erzielung eines weitporigen Gels mit etwas Ammoniak alkalisch macht. Die durch Waschen von den Salzen weitgehend gereinigte Harz-Kieselsäuregallerte wird sodann bei 150° getrocknet, wobei poröse, harte Körner von hoher Adsorptionskraft hinterbleiben.

C. Herstellung von Tonerdegelen.

Tonerdegele unterliegen zum Teil einer Alterung, die mit einer Abnahme der Adsorptionsleistung verbunden ist.

[12]) DRP. 710127, I. G. Farbenindustrie A. G.

Nach Feststellungen von F. Kurzen[13]) bleibt das Adsorptionsvermögen von Aluminiumhydroxyd viel längere Zeit auf gleicher Höhe erhalten, wenn man das Aluminiumhydroxyd in feuchtem Zustand längere Zeit unter Druck auf Temperaturen über 100° erhitzt.

Von Vorteil ist es, das Aluminiumhydroxyd bei 50—70° auszufällen und in frisch gefälltem Zustande der Druckbehandlung zu unterziehen, nachdem es weitgehend von den bei der Umsetzung entstandenen Salzen befreit worden ist.

So wird z. B. aus Aluminiumsulfatlösungen bei 60° das Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak ausgefällt, in 1 bis 2 Stunden unter Zuhilfenahme eines Separators praktisch salzfrei ausgewaschen und dann in wässeriger Suspension 1 Stunde lang auf 130° erhitzt.

Anstatt 1 Stunde lang bei 130° und 2,7 atü zu behandeln, kann man die Erhitzung auch 2 Stunden lang bei 2 atü oder $^1/_2$ Stunde lang bei 3,5 atü Wasserdampfdruck vornehmen.

Das Adsorptionsvermögen des unter Druck und nicht unter Druck erhitzten Aluminiumshydroxyds wurde kolorimetrisch durch die Adsorption von Kongorot verglichen. Während sofort nach der Herstellung die Adsorption beider Hydroxyde annähernd gleich war, zeigte nach 4 Wochen das druckerhitzte Hydroxyd noch den gleichen Adsorptionswert, während das unbehandelte nur noch ein Drittel des Adsorptionsvermögens aufwies.

Zur Herstellung von geformten Tonerdegelen kann das von F. Stöwener[14]) ausgearbeitete und bereits erwähnte Verfahren angewandt werden. Die Herstellung von geformten Tonerdemassen kann in der Weise erfolgen, daß man Lösungen von z. B. Harnstoff—Formaldehyd-Harzen mit geeigneten Mengen von Aluminiumhydroxydsolen, zweckmäßig von p_H 4 bis 5, homogen vermischt und die beim Erstarren erhaltene Masse durch Waschen mit Ammoniaklösung und anschließendes Trocknen auf 150° in das Hydrogel überführt. Man kann die Masse aber auch ungewaschen bei 150° vortrocknen und sodann das Trockenprodukt durch Waschen mittels Ammoniaklösung in eine unlösliche Masse überführen. Erhitzt man längere Zeit auf Temperaturen oberhalb 200°, so wird das Tonerdesol auch ohne Ammoniakbehandlung irreversibel.

D. Herstellung von Bleicherden.

Die Herstellung von aktivierten Bleicherden erfolgt bekanntlich in der Weise, daß man eine Aufschlämmung eines geeigneten Rohtones mit Säuren bei höheren Temperaturen, gegebenenfalls unter Druck, behandelt, wodurch die Alkalien, Erdalkalien und teilweise Aluminium aus den Roherden herausgelöst und die Tone in sich aufgelockert werden.

Nach Feststellungen von H. Pemsel[15]) kann man eine gewisse Aktivierung von Roherde auch dadurch erzielen, daß man eine neutrale oder saure Aufschlämmung der Roherden mit Wasserstoff behandelt.

Diese Wasserstoffzufuhr kann dabei durch Einleiten von Wasserstoff aus Bomben bzw. Wasserstoffentwicklern, gegebenenfalls unter Druck, oder durch Erzeugung von Wasserstoff aus Metall und Säure in der Aufschlämmung der Tone selbst erfolgen.

Durch eine solche Behandlung wird die Adsorptionsfähigkeit der Tone gegenüber basischen Anilin-

[13]) DRP. 698474, Nitritfabrik A. G.
[14]) DRP. 710127, I. G. Farbenindustrie A. G.
[15]) H. Pemsel, DRP. 705825.

farbstoffen und gefärbten Naturölen beträchtlich gesteigert.

Nach diesem Verfahren werden z. B. 100 g eines lufttrockenen mageren Tones in etwa 300 ccm Wasser aufgeschlämmt und ungefähr eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. In diese Aufschlämmung wird dann Wasserstoff aus einer Bombe eingeleitet. Darauf wird der behandelte Ton ohne weiteres Auswaschen abfiltriert und getrocknet.

E. Herstellung von Mischadsorbentien.

Nach dem von F. Stöwener und W. Ziese[16]) ausgearbeiteten und vorbeschriebenen Verfahren lassen sich auch Mischadsorbentien aus Kieselsäuregel und Tonerdegel z. B. in folgender Weise herstellen:

Man stellt ein Sol her, das auf 100 Gewichtsteile Kieselsäure 10 Gewichtsteile Aluminiumoxyd enthält, indem man die entsprechende Menge Aluminiumchloridlösung mit einer eisgekühlten Lösung von 250 Gewichtsteilen Äthylenoxyd in 1400 Gewichtsteilen Wasser vermischt und in das Gemisch Siliziumtetrachlorid einführt. Die beim Erstarren erhaltene Gallerte vom $p_H = 1{,}7$ wird in ungewaschenem Zustand bei von 100 auf 150° steigenden Temperaturen getrocknet, wobei etwa 8 mm große harte, glasige, grünlich gefärbte Körner erhalten werden. Diese werden durch dreistündiges Erhitzen auf 400° in ein schwarzbraunes Gel übergeführt. Das Schüttgewicht beträgt nach der Zerkleinerung auf 0,5—1,0 mm Korngröße 58,0 g/100 ccm.

Aus einem bei 18° mit Benzoldampf zu 10 Proz. gesättigten Wasserstoffstrom werden bei 18° von 100 Gewichtsteilen des Mischgels 15,5 Gewichtsteile Benzol adsorbiert, während aus einem bei 18° mit Benzoldampf gesättigten Wasserstoffstrom bei 18° von 100 Gewichtsteilen des Mischgels 46,4 Gewichtsteile Benzol aufgenommen werden.

II. Anwendung aktiver Stoffe.

A. Trockenen von Gasen und Flüssigkeiten.

1. Trocknen von Luft.

Beim Trocknen von Luft durch adsorbierende Stoffe besteht die Notwendigkeit, die Adsorber im Umschaltbetrieb mit warmer oder kalter Luft im Adsorptions- und Regenerationszyklus zu beschicken.

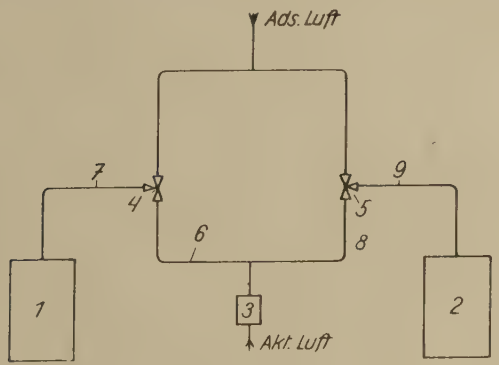


Fig. 7
Adsorber-Trocknungsanlage mit einem Wärmeaustauscher.

Bei Anwendung von nur einem Wärmeaustauscher wurde das wechselseitige Arbeiten bisher (Fig. 7) in der Weise erreicht, daß der hinter dem Wärmeaustauscher 3 austretende heiße Luftstrom durch geeignete Umsteuervorrichtungen 4 bzw. 5 auf Adsorber 1 bzw. Adsorber 2 geschaltet wurde, wobei dem nicht zu erhitzenden Adsorber, durch eine entsprechende Schaltvorrichtung, die nicht erhitzte Luft zugeführt wurde. Diese Anlagen weisen den Mangel auf, daß beim Umschalten außer den Rohrleitungen 6, 7 bzw. 8, 9 zwischen dem Erhitzer 3 und dem betreffenden Adsorber auch die Umsteuervorrichtungen 4 bzw. 5, wie Absperrschieber, Wechselventile usw., miterhitzt oder mitgekühlt werden müssen.

Nach K. v. Lüde[17]) kann man dieses Aufwärmen und Abkühlen von Umsteuervorrichtungen dadurch vermeiden, daß man die beiden mit Absperrorganen versehenen Luftzuführungsleitungen, in der Luftströmungsrichtung gesehen, hinter diesen Absperrorganen durch eine mit dem Erhitzer ausgerüstete Leitung derart verbunden sind, daß je nach der Stellung der Absperrorgane ein Teilluftstrom entweder in der einen oder in anderer Richtung durch den Erhitzer strömt.

Nach der Umsteuerung wird der regenerierte Adsorber durch den Adsorptionsluftstrom gekühlt und wirkt nach Kühlung wiederum trocknend.

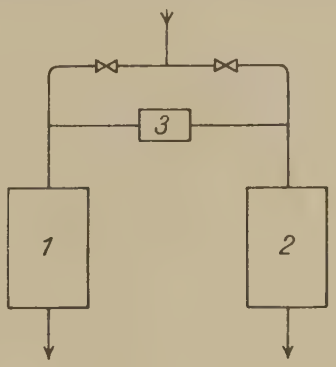


Fig. 8. Trocknungsanlage nach DRP. 695540.

Soll Adsorber 1 beladen, Adsorber 2 regeneriert werden, so wird nach Fig. 8 die Luftzuführung zu Adsorber 2 durch das vorhandene Absperrorgan abgesperrt und zum Adsorber 1 geöffnet. Ein Teil des Luftstromes kann dann kurz vor Eintritt in den Adsorber 1 über den Erhitzer 3 zum Adsorber 2 übergeführt werden, ohne daß hierdurch ein Absperrorgan miterwärmt oder mitgekühlt werden müßte. Wenn Adsorber 1 regeneriert und Adsorber 2 beladen werden soll, wird sinngemäß der Luftzustrom durch das Absperrorgan nach Adsorber 2 geöffnet, so daß ein Teil dieses Stromes in entgegengesetzter Richtung wie vorher über den Erhitzer in Adsorber 1 strömen kann. (Fortsetzung folgt.)

[16]) DRP. 717651, I. G. Farbenindustrie A. G.

[17]) DRP. 695540, Silica Gel Dr. von Lüde & Co.

Berichtigung.

In der Arbeit Scheele, Alfeis und Lahaye „Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser". I. Mitteilung, Kolloid-Zeitschrift **103**, 1 (1943) ist auf Seite 6, rechte Spalte, unten in der Formel ein Druckfehler stehengeblieben. Die Formel muß heißen:

$$\log \frac{1}{\dot{\tau}=5\cdot 10^{-4}} = \log \frac{1}{W_{\eta Q}} - \log A W_{\eta Q} - \frac{K W_{\eta Q}}{T} \cdot \log e \cdot \int_{\dot{\tau}=0}^{\dot{\tau}} \tau \cdot d\dot{v} \qquad (6)$$

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 102 und 103*) (1943)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**102** oder **103**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Lehrbuch der physiologischen Chemie. B. **103**, 252
Acs, V., s. A. v. Kiß
Agde, G., Kolloidtheorie, kolloidmäßige Erklärung der Bildung und der Festigkeitsunterschiede von Braunkohlenbriketts. R. **103**, 75
— und H. Schürenberg, Kolloidstruktur der erdigen Braunkohle. R. **103**, 75
— — Restkohlen der Braunkohlen als Beweismittel für die Lignintheorie der Kohlenentstehung. R. **103**, 75
Ahrens, J., Preßstofflager des größten Walzwerkes der Welt. R. **102**, 311
Albrecht, J., Sensibilisierung von Polyvinylalkohol als Beschichtungsstoff für die Herstellung von Druckplatten. O. **103**, 166
Alder, K., H. Offermanns und E. Rüden, Polymerisationsvorgänge: das dimere Methyl-Vinyl-Keton. R. **103**, 81
— und E. Ruden, Polymerisationsvorgänge: das dimere Acrolein. R. **102**, 208
Aleksejewa, M. W., und B. E. Andronow, Absorption des Schwefelsäurenebels. R. **103**, 74
Alfeis, M., s. W. Scheele
Andronow, B. E., s. M. V. Aleksejewa
Angerer, E. v., Wissenschaftliche Photographie. B. **103**, 82
Anglade-Thévenet, S., Einfluß verschiedener Anionen auf die optische Dichte von Suspensionen des Gummigutts. R. **102**, 202
Ardenne, M. v., und D. Beischer, Elektronenmikroskopische Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen. O. **102**, 127
Arnstad, K., s. G. F. Hüttig
Aschoff, L., Granulationsgewebe. R. **102**, 306
Asinger, F., Verfahren und Gesetzmäßigkeiten der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden ohne Verschiebung der Doppelbindung. R. **102**, 203
— Verfahren zur quantitativen oxydativen Aufspaltung von Ozoniden höhermolekularer Olefine. R. **103**, 73
Aubertin, E., A. Lacoste und R. Castagnon, Vermag eine intravenöse Gabe von Hämoglobinlösung die Gesamtblutübertragung zu ersetzen? R. **103**, 78
Astrup, T., Autokatalyse und Blutkoagulation. R. **102**, 302
Auerbach, R., Kapillaraktivität und kolloide Gase. O. **103**, 136
— Kavitation als Verfahrenstechnik. R. **102**, 301

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. O. **103**, 221
Bamann, E., und O. Schimke, „d-Peptidase" in wachsenden Teilen älterer Pflanzen. R. **103**, 248
Bancher, E., Mikrochirurgische Studien an pflanzlichen Zellkernen nach UV-Bestrahlung. R. **103**, 77
— Zellphysiologische Beobachtungen an Iris Reichenbachii während des Abblühens. R. **103**, 77
Banga, I., und A. Szent-György, Struktur und Funktionen des Protoplasmas. R. **102**, 205
Bargmann, W., Morphologie der Vitamin-C-Speicherung und -Ausscheidung in Niere und Leber. R. **102**, 311
Bartell, F. E., und P. H. Cardsell, Reproduzierbare Kontaktwinkel an reproduzierbaren Metallflächen. R. **103**, 246
Baumann, H., Kosmetischer Wert des Glyzerins. R. **103**, 249
Becher, E., Verhalten des Rhodans im Blut bei Krankheiten. R. **102**, 303
Bechtold, F., Erfahrungen mit Kunstharzpreßstofflagern. R. **102**, 100
Beck, H., und F. Schaupp, Spritzguß von Igamit. R. **102**, 100
Behnke, A. R., und T. L. Willmon, Abgabe gasförmigen Stickstoffs und Heliums aus dem Körper bei Ruhe und Arbeit. R. **102**, 303
Beischer, D., s. M. v. Ardenne
Belani, E., Einrichtungen zur Herstellung faseriger Preßmassen. R. **102**, 100
Berenscy, G., Reizkörperwirkung im Lichte des Serumtryptophans, besonders die Thermalbadekur. R. **102**, 304
Berger, A., Kolloides Nickelhydroxyd. Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Stoffe. O. **103**, 185
Bergmann, L., Ultraschall. B. **103**, 251
Bergold, G., Röhrchen und Meßzelle zur Ultrazentrifuge aus Superpolyamid. O. **102**, 292
— s. a. F. Duspiva
Bergström, S., Oxydation kolloider Cholesterinlösungen mit molekularem Sauerstoff. R. **102**, 304
Bernard, A., Verhalten von Ca- und Mg-Silikaten im Dampfkessel. R. **102**, 99
Bertalanffy, L. v., Theoretische Biologie: Stoffwechsel, Wachstum. B. **103**, 82
Beythien, A., Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. B. **102**, 313
Biebl, R., Wirkung der UV-Strahlung auf Alliumzellen. R. **102**, 305
Biehler, A. v., Staubbekämpfung in der Photofabrik. R. **102**, 206
Bischoff, F. v., Einfluß von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung von Kalziumsulfat in Gegenwart von Kieselsäure. R. **103**, 73
Blaschke, I., s. G. V. Schulz
Bludan, H. H., s. G. F. Hüttig
Böhme, Ch., s. E. Manegold
Böhnisch, A. W., s. H. Wagner
Boiry, I., Heißluftvulkanisation des Kautschuks. R. **102**, 97
Borries, B. v., Übermikroskopie. R. **102**, 300

*) Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.

Brandenburger, K., Temperaturregelung an elektrisch beheizten Kunstharzpreßwerkzeugen. R. **102**, 311
Brauner, L., Geoelektrischer Effekt an Membranen. R. **103**, 78
Brdička, R., Adsorption des reduzierten Methylenblaus an der tropfenden Quecksilberelektrode. R. **102**, 298
Brentano, C., Glykogenzerfall bei experimenteller Terpentinölentzündung und seine Heilbarkeit durch Insulin-Traubenzucker. R. **102**, 305
— und L. Mazzoleni, Hexosephosphat als Depotform für Kohlehydrat im Muskel? Lactacidogenvermehrung durch Insulin-Traubenzucker beim thyroxinvergifteten Kaninchen. R. **103**, 76
Bricard, J., Bestimmung der Tropfenzahl in der Volumeinheit und relative Feuchtigkeit in den Wolken. R. **102**, 204
Brinkmann, C., Einfluß der Wärmebehandlung auf Schlagbiegefestigkeit und Kerbfähigkeit von Hartpapier und Hartgewebe. R. **102**, 100
Bucherer, H., und C. Enders, Abbau von Histamin und Nikotin durch Bakterien. R. **103**, 248
Bukatsch, F., Bestimmung des Askorbinsäuregehaltes in gerbstoffführenden Pflanzenteilen. R. **103**, 76
Burkart, W., Porenbeton als Bau- und Isoliermaterial. R. **103**, 79
Butenandt, A., H. Friedrich-Freksa, S. Hartwig und G. Scheibe, Feinstruktur des Tabakmosaikvirus. R. **102**, 300
Buzágh, A. v., Verhältnisse beim Herstellen künstlicher Kollagenfasern. R. **102**, 201
— Viskosität von Suspensionen: Einfluß starker Elektrolyte auf die Viskosität der Stärke- und Bentonitsuspensionen. O. **103**, 119

Caesar, G. V., und M. L. Cushing, Das Stärkemolekül. R. **102**, 308
Cardsell; P. H., s. F. E. Bartell
Cauer, H., und G. Cauer, Magnesiumchlorid der Nebelkerne. R. **103**, 78
Chaudron, G., und L. Moreau, Zustand und Diffusion des Wasserstoffs in reinem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur. R. **102**, 206
Choong, Sh., Färbung und Luminiszenz verschiedener Quarzarten nach Radiumbestrahlung. R. **102**, 93
Christian, W., s. O. Warburg
Chwala, A., Emulsionen zur porös-wasserabweisenden Imprägnierung und ihre Wertbeurteilung. O. **102**, 69
Circle, S. J., und A. K. Smith, Einfluß von Formaldehyd auf den isoelektrischen Punkt von Proteinen nach mikroelektrophoretischen Bestimmungen. R. **102**, 299
Claasen, H., Pektin und sein Einfluß auf die Saftreinigung und die Filtrierfähigkeit des Schlammsaftes. R. **102**, 310
Clean, D. Mc, Diffusionsfaktoren. R. **102**, 302
Collander, R., Diffusion und adenoide Tätigkeit bei der Ionenaufnahme pflanzlicher Zellen. R. **102**, 93; **103**, 75
— Elektrolyt-Permeabilität und Salz-Akkumulation pflanzlicher Zellen. R. **103**, 78
Cooper, G. R., s. H. Neurath
Copisarow, A. C., und M. Copisarow, Kieselsäure und das Liesegang-Phänomen. R. **103**, 75
Correns, C. W., Geochemie des Eisens und Mangans. R. **103**, 74
Cotton, E., Magnetische Anisotropie des Kautschuks. R. **102**, 97
Coutrez, R., s. J. Kinet
Cushing, M. L., s. G. V. Caesar

Decker, H. C. J. de, Beurteilung von Aluminiumpulver für Farbe. R. **103**, 72
Dieckmann, H., s. H. Eggers
Dillenius, H., Einwirkung von H_2O_2 auf Zellulose und Stabilität wässeriger H_2O_2-Lösungen. R. **103**, 249
Dingeren, W. van, und A. van Itterbeck, Adsorptionsmessungen von leichtem und schwerem Wasserstoff an Kohle zwischen 90 und 17° K. R. **102**, 298
Dinglinger, A., s. G. V. Schulz
Dobrowsky, A., Herstellung eines neuen Zinkphosphatzementes höchster Volumkonstanz. R. **103**, 79
— Kieselgallerte als neuer Elektrolytgrundstoff in Trockenelementen. R. **102**, 203
Druckrey, H., und E. Schreiber, Wirkung des Koffeins auf Zellteilung und Wachstum. R. **102**, 302
Duffek, V., und H. Mahl, Übermikroskopische Oberflächenabbildung von Metallen nach dem Abdruckverfahren ohne Beschädigung der Probenoberfläche. R. **103**, 79
Duspiva, F., und G. Bergold, Peptidase- und Phosphatasebestimmungen im Nonnen-Polyedervirus. R. **102**, 304

Eder, K., s. H. Staudinger
Eggers, H., Elektrodengefäß für Redoxpotentialmessungen. R. **103**, 248
— und H. Dieckmann, Zwei saure Redoxindikatoren aus der Oxazinreihe. Zugleich Beitrag zur Semichinontheorie. R. **103**, 248
Eichenberger, E., s. H. Pallmann
Eilers, H., Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit kolloider Systeme in organischen Lösungsmitteln. O. **102**, 154
Eisenhut, O., und E. Kuhn, Lichtmikroskopische und übermikroskopische Untersuchungen an natürlichen und künstlichen Zellulosefasern. R. **102**, 300
Elsner, H., Grundriß der Kohlenhydratchemie. B. **102**, 103
Endell, K., E. Wagner, J. Endell und H. Lehmann, Natur der Schlämmstoffe natürlicher Formsande. R. **102**, 96
Enders, C., s. H. Bucherer
Engelhardt, W. v., Theorie der Thixotropie. O. **102**, 218; **103**, 88
Erbring, H., und H. Lehmann, Kennzeichnung verschiedener Bentonite. O. **103**, 126
Erlenmeyer, H., J. v. Steiger und W. Theilheimer, Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler. R. **102**, 298
Esser, H., Prägung von Lederaustausch und anderen Kunststoffen. R. **102**, 311

Facius, W., Nährstoff-Kalorien- und Preistabellen für die Nährwertkontrolle. B. **102**, 314
Fischer, A., Eiweißstoffwechsel der Gewebezellen in vitro. R. **102**, 304
— Chr., und I. H. Müller, Diffusion von Wasser in einer Folie als Ursache für elektrische Ströme. R. **102**, 202
— H., Austritt des K aus den Erythrozyten als zeitlich begrenzender Faktor für die Verwendbarkeit des Konservenblutes. R. **102**, 303
— und E. Kurz, Übermikroskopisches Bild anodischer Oxydfilme auf Aluminium und ihr Wachstum. R. **103**, 79
— und K. Voß, Diffusionsvorgänge an galvanisch verkupfertem Zink und Zinklegierungen. R. **102**, 307

Fonio, A., und J. Schwendener, Die Thrombozyten des menschlischen Blutes. B. **102**, 312
Forssman, S., s. J. Möllerström
Francis-Boeuf, Cl., Gehalt einiger fluviomariner Sedimente an Chloriden. R. **102**, 204
Franz, E., K. Riederle, F. Fleischmann und W. Winkler, Gewinnung synthetischer Fasern aus Proteinen und proteinähnlichen Körpern. R. **103**, 72
Fraulini, F., s. C. G. Harman
Frei, E., s. H. Pallmann
Fresenius, R., und A. Gehring, Einführung in die qualitative chemische Analyse. B. **102**, 208
Freudenberg, K., Die spezifischen Stoffe der Blutgruppen. R. **102**, 305
Frey-Wyssling, A., Feinbau der Steinzellen. R. **102**, 201
— Physiologie der pflanzlichen Glukoside. R. **102**, 304
Friedrich-Freksa, H., s. A. Butenandt
Fromm, H., Zähigung, Molekulargestalt und Solvatation (Vorschlag zur Normung). O. **102**, 86
Frühauf-Heilmann, E., s. W. Haarmann
Fürth, R., Theorie des flüssigen Zustandes. R. **102**, 299

Gaade, W., und R. Houwink, Temperaturmessungen an Schwammgummikissen. R. **102**, 207, 308
Gabrielsen, E. K., Einfluß der Lichtfaktoren auf die Kohlesäureassimilation der Laubblätter. R. **103**, 247
Galvez Laguarta, E., Abänderung der Auszählmethode zur Bestimmung von Teilchenzahlen. O. **102**, 268
Gastrow, K., Spritzgußformen für flache Teile. R. **102**, 312
Gehring, A., s. R. Fresenius
Geitler, L., Innere Polyploidie pflanzlicher und tierischer Gewebe. R. **102**, 204
Gerhard, H., s. A. Kuhn
Gibello, H., Anwendung der Kolloidchemie in der Kunststoffindustrie. R. **102**, 102
Giordano Bruni, Kohäsion des festen Benzols im Schmelzpunkt. O. **103**, 60
— Das aus der Kohäsion abgeleitete Molekulargewicht des festen Benzols. O. **103**, 61
Gleysteen, L. F., und M. Harris, Säure- und Basenbindungsvermögen des Seidenfibroins. R. **102**, 202
Götze, K., und F. Hilgers, Bedeutung der Avivage für das spinntechnische Verhalten der Zellwolle. R. **102**, 102
— und A. Reiff, Reaktion Zellulose—Formaldehyd. R. **103**, 249
Graefe, E., Warum die dicken Gasschläuche? R. **102**, 102
Greenwood, H. W., Metallpulver als Kunstharzfüllstoffe. R. **102**, 101
Guinau, O. A., Druckfarbe. R. **103**, 80
Gustavson, K. H., Wesen der Eiweißdenaturierung, untersucht durch Prüfung der Reaktionsfähigkeit nativer und hitzedenaturierter Proteine. R. **102**, 91
— Sulfitablauge als Rohstoffquelle für Gerbstoffe. R. **102**, 207
— Natur der Formaldehydverbindungen der Eiweißkörper. O. **103**, 43
Güttner, R., Preßstoff-Gleitlager in Entwurf und Ausführung. R. **102**, 100

Haarmann, W., und E. Frühauf-Heilmann, Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen: Beeinflussung der Silberwirkung auf diastatische Fermente durch organische N-haltige Verbindungen und andere Komplexbildner. R. **102**, 92
Haal, A., und J. Le Bras, Einfluß der Knetung auf die Weichmachung des Kautschuks. R. **102**, 102
Hajo, H., Abbau der Zellulose durch Pilze und Bakterien. R. **102**, 308
Halla, F., s. R. Weiner
Halls, E. E., Kunstharzleime und -klebstoffe. R. **102**, 101
— Verbesserung der Wetterfestigkeit von Zelluloseazetat. R. **102**, 102
Hamdi, H., s. H. Pallmann
Harman, C. G., und F. Fraulini, Abhängigkeit der Eigenschaften des Kaolins von der Korngröße. R. **102**, 206
Harms, H., Verfahren zur Bestimmung von absoluten „Besetzungszahlen" adsorbierter Moleküle aus definierten Metalloberflächen. O. **103**, 202
Harris, M., s. L. F. Gleysteen
Hartelius, V., s. N. Nielsen
Hasner, L., s. K. Schwabe
Havemann, R., Neues lichtelektrisches Kolorimeter; Messungen bei konstanter Temperatur. R. **103**, 247
Hecht, E., Blutgerinnung. R. **102**, 303
— Hämophile Thrombinbildung. R. **102**, 305
Hedvall, J. A., N. Isakson, G. Lander und S. Palson, Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glastechnisch wichtigen Blei- und Mangansilikaten. R. **102**, 301
— und O. Jönsson, Einfluß von Ultraschall auf die Geschwindigkeit von Anlaufreaktionen von Kupfer. R. **102**, 307
Heidebroek, E., Strukturzustand von Ölfilmen in engen Spalten. R. **102**, 309
Heiß, R., Fortschritte der Lebensmittelforschung. B. **102**, 210
Hemmersbach, J., Spritzgußtechnik nichthärtbarer Kunststoffe. R. **102**, 100
Hendus, H., Struktur des explosiblen Antimons und des glasigen Selens. R. **103**, 73
Henning, A., Schweißen thermoplastischer Kunststoffe: Entwicklung. Schweißen von Igelit-PCU-Platten und von Vinidur-Rohren. Beispiele aus der Praxis. R. **102**, 100
Hermans, J. J., Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen. O. **103**, 210
— P. H., Gestalt und Beweglichkeit des Moleküls der Zellulose. O. **102**, 169
Herrmann, W., Oxydschichtbildung auf Al, insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren. O. **102**, 113
Hetzer, J., Alte und neue Schäum-, Netz-, Wasch-, Reinigungs-, Dispergier- usw. Mittel. R. **102**, 308
Heupke, W., Warum ist altbackenes Brot besser bekömmlich als frisches Weißbrot? R. **103**, 80
Hevesy, G., Permeabilität der Blutkörperchen. R. **102**, 302
Heymann, F., Solvatation der Gelatine. R. **102**, 308
Hilgers, F., s. K. Götze
Hinsberg, K., Geschwulstproblem in Chemie und Physiologie. R. **103**, 83
Hirschler, J., Färbung der Chromosomen mit Osmium. R. **103**, 250
Hobohm, K. O., und G. Pyl, Zusammenhang zwischen Sekundärstruktur eines $Al(OH)_3$ und Immunisierungsvermögen eines daran adsorbierten Antigens. O. **102**, 66

Hodge, H. C., Bestimmung der Adsorption von Phosphaten an Zahnschmelz, Dentin, Knochen und Hydroxylapatit. R. **103**, 78
Hofbauer, W., Leichtmetallschäden. R. **102**, 303
Hoffmann, J., Bisher nicht erfaßter radioaktiver Bestandteil der Hefe. R. **102**, 95
— und G. Pfestorf, Neues Verfahren zur Eichung des Glutfestigkeitsprüfers. R. **102**, 99
— K., Entstehung kettenförmiger Aggregate bei der Koagulation. O. **103**, 161
— S., Opalgehalt der Achate. R. **102**, 93
Hofmann, U., Neues aus der Chemie des Tons. R. **102**, 206
Holliday, B. L., E. A. Kelly und L. W. Rising, Bestimmung physikalischer und chemischer Konstanten gewisser Reinigungsmittel. R. **103**, 249
Holzapfel, L., Physikalisch-chemische Gesichtspunkte zum Problem der Virusaktivität. R. **102**, 302
Homer, H. J., s. F. L. Jones
Houwink, R., s. W. Gaade
Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. B. **103**, 251
Hultzsch, K., Entstehung und Aufbau gehärteter Phenolharze. R. **102**, 100
Husemann, E., Molekulargewichtsbestimmungen an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration. R. **102**, 92
Hüttig, G. F., Verlauf der Frittungsvorgänge in Kupferpulvern. R. **103**, 72
— Entgasung fester Stoffe. R. **103**, 73
— und K. Arnestad, Rostgeschwindigkeit gefritteter Eisenpulver in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur. R. **103**, 73
— und H. H. Bludan, Entgasung von Eisenpulvern verschiedener Herstellung und Vorgeschichte. R. **103**, 73

Imhausen, A., Fettsäuresynthese und ihre Bedeutung für die Sicherung der deutschen Fettversorgung. O. **103**, 105
Iranyi, J., und St. Kenessy, Wasseravidität der Rheumatiker und ihre Änderung unter der Wirkung von Schwefelbädern. R. **102**, 304
Isakson, N., s. J. A. Hedvall
Issidoridis, A., s. G.-M. Schwab
Itterbeck, A. van, s. W. van Dingeren

James, T. H., Mechanismus der photographischen Entwicklung. R. **102**, 207
Jayme, G., Wege zur Erzeugung von Papierzellstoffen maximaler Festigkeit. R. **103**, 80
Jebsen-Marwedel, H., Kristallisation von Tiegelschmelzen. R. **102**, 96
— Schlieren im Glas. R. **102**, 307
Jirgensons, Br., Einfluß von p_H und Temperatur auf die Fällbarkeit einiger Proteine und deren Abbauprodukte durch Azeton. R. **102**, 92
— Molekulargewichtsbestimmungen durch Fällungstitration. R. **103**, 246
Johansen, G., s. N. Nielsen
Johnson, A. L., und F. H. Norton, Voluntersuchung über den Ton. R. **102**, 206
Jones, F. L., und H. J. Homer, Chemische Verfahren zur Vermehrung der Lichtdurchlässigkeit von Glasflächen. R. **102**, 298
Jönsson, O., s. J. A. Hedvall
Jordan, P., Begriff und Begrenzung der Quantenbiologie. R. **102**, 96
— Meyer-Abich, A., und H. Petersen, Physis. Naturwissenschaftliche Synthese. B. **102**, 102

Kainer, F., Neuere Verfahren zur Herstellung oberflächenaktiver Kontakte und Kontaktträger. P. B. **102**, 106, 210, 315
— Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe. P. B. **103**, 84, 252
Kautsky, H., Permutoide. O. **102**, 1
— und G. O. Müller, Chemiluminiszenz adsorbierter Farbstoffe. R. **102**, 299
Kelly, E. A., s. B. L. Holliday
Kenessy, St., s. J. Iranyi
Kiese, M., Bestimmung von Verdoglobin im Blute. R. **102**, 304
Kießkalt, S., Lagerreibung und Grenzflächenerscheinungen. R. **102**, 201
Kimmig, J., und H. Weselmann, Bindungsverhältnisse zwischen Bluteiweißkörper und Sulfonamiden. R. **102**, 302
Kiñet, J., und R. Coutrez, Gelatine. R. **102**, 207
Kirschbaum, E., und W. Wachendorff, Verkrustung der Heizflächen in Verdampfapparaten. R. **102**, 310
Kiß, A. v., und V. Acs, Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode. Fehlerquellen. R. **102**, 202
Kluckow, P., Härteprüfung von Weichgummi. R. **102**, 308
— Verarbeitung von Kautschuk, Kunstkautschuk u. weichgummiähnlichen Kunststoffen. B. **103**, 251
Kny, W., Schweißerkrankheit. R. **102**, 305
Köhler, R., Härtung von Melaminformaldehyd-Kondensationsprodukten. O. **103**, 138
— V., s. E. Wöhlisch
Kolarow, N., Typisches Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen. O. **102**, 142
Koller, S., Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. B. **103**, 251
König, W., Ausdehnung von Anstrichfilmen bei der Quellung. R. **103**, 246
Kreutz, W., Nebelfrost-Studium. R. **102**, 204
Kruyt, H. R., Einführung in die physikalische Chemie. B. **102**, 208
Kuhn, A., und H. Gerhard, Adsorption des Vitamins C. O. **103**, 130
— E., s. O. Eisenhut
— W., Stoffliche Inhomogenität des Erdinnern. R. **102**, 301
Kullgren, C., Nitrozellulose. R. **102**, 207
Künzel-Mehner, A., Chemisch-mechanische Wasserreinigung mit Eisenchlorid. R. **102**, 310
Kurz, E., s. H. Fischer
Küster, E., Vitalfärbung der Pflanzenzellen. R. **102**, 310
— und H. E. Meyer, Therapeutischer Einfluß ionisierter Luft auf die experimentelle Tiertuberkulose. R. **102**, 302
Kwasnik, W., Explosivstoffe. B. **102**, 313
— Chemische Pionierarbeit: Die neuen Werkstoffe. B. **103**, 83

Laatsch, W., Adsorption der Phosphorsäure im Boden. O. **102**, 60
Lacoste, A., s. E. Aubertin
Lahaye, L., s. W. Scheele
Lambert, R. H., s. S. E. Sheppard
Lärz, H., Pathologie der Chloroplasten. R. **103**, 247
Le Bras, J., Neuer Kunststoff: Anhydrid-Kautschuk. R. **102**, 96
— s. a. A. Hael
Lehmann, H., Begriffsbestimmungen für Rohstoffe der keramischen Industrie. R. **102**, 96
— s. a. H. Erbring
Leick, J., Das Wasser in Industrie und Haushalt. B. **103**, 252

Lettré, H., Hemmstoffe des Wachstums, insbesondere Mitosegifte. R. **102**, 305
Levander, G., Knochenregeneration. R. **102**, 303
Levitt, B., Seifen und Verseifungsmittel. Spezialeigenschaften der Aminseifen. R. **103**, 249
— und D. Siminowitsch, Verhältnis zwischen Fristresistenz und dem physikalisch chemischen Zustand des Protoplasmas. R. **102**, 305; Der Protoplast als Ganzes; Protoplasmaoberfläche. R. **103**, 77
Liesegang, R. E., Fließeigenschaften von Gelatine. O. **102**, 17
— Kolloidlehre im Jahre 1843. O. **102**, 199
— Kolloide in der Technik. B. **103**, 81
— Scheinoptik bei Kapillar-Erscheinungen. O. **103**, 95
Lietz, G., Desaggregierung und Hydrolyse technischer Leimpräparate. O. **102**, 22
Lindahl, P. E., Bemerkungen zu der Arbeit „Lithium and Echinoderm Exogastrulation" von C. M. Child. R. **103**, 76
Lorenz, R., Kolloidchemie der Bodentypen Kleinasiens. O. **103**, 171
Lottermoser, A., Wolfgang Ostwald 60 Jahre alt. O. **103**, 89
— Veröffentlichungen von Wo. Ostwald. O. **103**, 91
Lundegårdh, H., Neue geoelektrische Reaktion. R. **102**, 304
Lundgren, H. P., Bildung von Fasern aus nichtfaserigen nativen Proteinen. R. **102**, 201
Lüttgen, C., s. C. H. Möllering

Macovski, E., Permeabilität lebender Membranen: Berechnung der Vergiftungskonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate. R. **103**, 248
— und G. Stan, Künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität lebender Membranen: Prüfung von Vergiftungsgleichungen an der Oxylsäurepenetration durch Zellophanmembran. R. **103**, 248
Mahl, H., und I. N. Stranski, Ätzfiguren an Al-Kristallflächen und Deutung. R. **102**, 307
— s. a. V. Duffek
Manegold, E., und Ch. Böhme, Kapillaren, Kapillarsysteme und Kapillarität: Das Berndel-Filter. O. **103**, 96
Markl, R., Schmierung von Heißdampfkolbenmaschinen mit Emulsionszylinderöl. R. **103**, 249
Marquis, Landwirtschaftl. Lehrbuchreihe. B. **102**, 105
Martin, S. M. jr., Benzinfestigkeit von Thiokol F. R. **102**, 101
Maschmann, F., Tierische Peptidasen: d-Leuzylglyzinspaltende Peptidase; Aminopeptidasen des Mäuse-Aziteskarzinoms. R. **102**, 94
Mazzoleni, L. s. C. Brentano
Medicus, L., und W. Poethke, Kurze Anleitung zur Maßanalyse. B. **102**, 104
Meldau, R., Luftplankton. R. **102**, 306
Menzel, H., und S. Slivinski, Studien am System LiO_2—BeO—B_2O_3. R. **103**, 73
Meyer, H. E., s. E. Küster
— K. A. G., Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942. S. R. **102**, 293; **103**, 65
Meyer-Abich, A., s. P. Jordan
Mirimanoff, M. A., Dosierung und Lokalisation des Vitamins C in pflanzlichen Geweben. R. **102**, 311
Möglich, F., und R. Rompe, Mechanismen der Energieausbreitung insbesondere bei biophysiokalischen Vorgängen. R. **102**, 202
Mohr, R., s. H. Staudinger
Möllering, C. H., und C. Lüttgen, Sulfohalogenierung und Sulfohalogenide, besonders für Waschzwecke. B. **102**, 314
Möllerström, J., und S. Forssman, Normale Variationen der Wasserdiurese und Wasserbelastungsprobe. R. **102**, 302
Moreau, L., s. G. Chaudron
Müller, E., Elektrometrisch (potentiometrische) Maßanalyse. B. **102**, 104
— F., s. M. Ulrich
— F. H., Bewegungserscheinungen beim Ausfällen gelöster hochmolekularer Substanzen. O. **103**, 144
— s. a. Chr. Fischer
— G. O., s. H. Kautsky

Nachtigall, E., Aluminium-Spritz- und Preßguß-Legierungen, besonders das Korosionsverhalten. R. **102**, 307
Nasu, K., s. H. Z. Utaka
Naumann, K., Färben mit Pflanzenfarbstoffen. R. **102**, 207
Neurath, H., G. R. Cooper und J. O. Erickson, Denaturierung von Pferdeserumproteinen und ihre Umkehr. R. **102**, 303
Nielsen, N., Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von β-Alanin in tierischen und pflanzlichen Substanzen. R. **102**, 92
— und V. Hartelius, Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von Biotin in tierischen und pflanzlichen Substanzen. R. **102**, 93
— und G. Johansen, Einfluß der H^+-Konzentration und des Cu auf das Wachstum von Bacterium radicicola bei Verwendung verschiedener Stickstoffquelien. R. **103**, 77
Norton, F. H., s. A. L. Johnson

Offermanns, H., s. K. Alder
Opitz, H., und H. Reese, Verschleißverhalten von Kunststoff-Zahnrädern. R. **103**, 81
Örström, A. und M., Bindung von Ca in Ei und Larven von Paracentrotus lividus. R. **102**, 305
Osterhout, W. J. V., Wirkungen von Hexylresorcinol auf Valonia. R. **103**, 77
Ostwald, Wo., Theorie der Genese von Fasern. O. **102**, 35; Genese von Hohlfasern. O. **102**, 181

Pallmann, H., E. Eichenberger und A. Hasler, Neue Methode der Temperaturmessung bei ökologischen und bodenkundlichen Untersuchungen. R. **103**, 77
— E. Frei und H. Hamdi, Filtrationsverlagerungen hochdisperser Verwitterungs- und Humifizierungsprodukte im Profil der mäßig entwickelten Braunerde. O. **103**, 111
Patat, F., Grunderscheinungen an Grenzflächen und ihre physikalisch-chemische Deutung. R. **102**, 90
— Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose. R. **102**, 310
Perutz, M. F., Röntgenanalyse von Hämoglobin. R. **103**, 78
Peter, F. J., Einheimische Rohstoffe und ihre Vorteile in Anstrichen. R. **102**, 100
Peterlin, A., und H. A. Stuart, Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung. B. **103**, 81
Peters, G., Die hochwirksamen Gase und Dämpfe in der Schädlingsbekämpfung. B. **102**, 315
Peukert, M. E., Biosynthese in der modernen Industrie. R. **102**, 310
Pfeiffer, H. H., Polarisationsmikroskopische Messungen an Eiweißspindeln aus Pflanzenzellen. R. **103**, 77
Pfestorf, G., s. F. Hoffmann
Pflugmacher, A., s. R. Schwarz
Piekenbrock, F., Lichtabsorption und Teilchengröße in Humuskolloiden. O. **103**, 146

Piganiol, P., Azetylen und die Kautschukindustrie. R. **102**, 312
Poethke, W., s. L. Medicus
Popp, K., Sprachliche Gestaltung im Gebiet der Kolloidwissenschaft. O. **103**, 180
Popper, E., s. G. Spacu
Pyl, G., s. K. O. Hobohm

Ramsauer, C., Elektronenmikroskopie. B. **103**, 250
Raub, E., und B. Wullhorst, Galvanische Glanzverzinkung. R. **103**, 249
Reese, H., s. H. Opitz
Rehm, O., s. F. Roeder
Reichel, Ch., s. F. Widenbauer
Reiff, A., s. K. Götze
Reitstötter, J., Technische Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern. P. B. **103**, 182
Rex-Kiss, B., s. F. Went
Richter, H., Thermochemische Untersuchungen der Klinkerbildung des Portlandzementes. B. **102**, 313
Riedel, G., Ein elektrischer Kernfäller zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate. O. **103**, 228
Riederle, K., s. E. Franz
Riehl, N., und K. G. Zimmer, Energieausbreitung in festen Körpern und Molekülkomplexen. R. **103**, 76
Ritter, K., Aufbau der Eiweißkörper und die Eiweißstoffe des Weizenmehls. R. **102**, 98
— Einfaches Verfahren zur Feststellung des Auswuchsgrades. R. **102**, 99
Roeder, F., und O. Rehm, Die Cerebrospinalflüssigkeit. Untersuchungsmethoden und Klinik. B. **102**, 209
Röhrs, W., und W. Werner, Herstellung von Preßstoff-Prüfstäben. R. **102**, 99
Rompe, R., s. F. Möglich
Rosendorf, Orientierende Prüfung zur Feststellung von Lackeigenschaften. R. **102**, 301
Ross, B. D., Verkalkung von Trichinenzysten in vitro. R. **103**, 77
Ruden, E., s. K. Alder
Rudolph, H., Lösungsmittelbeständige Filterfritten aus Kunststoffen. O. **103**, 164
Runnström, J., Physiologie der Entwicklungserregung des Seeigeleies. R. **102**, 306
Ruska, H., Grenzfragen aus dem Gebiet der Strukturforschung und Mikrobiologie. R. **102**, 302
Ryschkewitsch, E., Plastische Deformierbarkeit spröder Körper. R. **102**, 99

Sauerwald, F., Heutiger Stand der Metallkeramik (Pulvermetallurgie). R. **102**, 306
Schaefer, H., Elektrophysiologie, spezielle. B. **102**, 208
Schaller, J. E., s. G. Schikorr
Schardin, H., und G. Stamm, Prüfung von Flachglas mit Hilfe eines farbigen Schlierenverfahrens. R. **102**, 307
Schaupp, F., s. H. Beck
Scheele, W., M. Alfeis und L. Lahaye, Rheometrie organischer Gläser. O. **103**, 1, 256
Schikorr, G., und J. E. Schaller, Rosten des Eisens im chemischen Laboratorium. R. **102**, 96
— W., s. E. Tiede
Schimke, O., s. E. Bamann
Schmauss, Au., Rolle des Energiesatzes in der Meteorologie und Geophysik. R. **102**, 301
Schmidt, R. W., Oxydation von Metallpulvern bei übermikroskopischen Untersuchungen. O. **102**, 15
— W. J., Theodor Schwanns Gedanken zum molekularen Aufbau der Zelle. O. **103**, 108
Schnackenberg, H., s. R. Suhrmann
Schopfer, W. H., Vital-Fluoreszenzfarbstoff Thiochrom und seine Rolle als Indikator für Askorbinsäurepermeation. R. **103**, 76
Schorning, R., Verwendung neuartiger gläserner Druckgefäße (Autoklaven) aus Jenaer Glas im chemischen Laboratorium. R. **102**, 202
Schreiber, E., s. H. Druckrey
Schulz, G. V., Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Azetylzellulosen von Lachs und Grossmann. R. **102**, 97
— und F. Blaschke, Gleichung zur Berechnung der Viskositätszahl für sehr kleine Konzentrationen. R. **102**, 92
— und A. Dinglinger, Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe von Polymethakrylsäuremethylestern nach verschied. Methoden. R. **102**, 92
Schumacher, W., Lebensströme in der Pflanze. R. **102**, 305
Schürenberg, H., s. G. Agde
Schwab, G.-M., und A. Issidoridis, Ein photochemischer Grenzflächenvorgang. R. **103**, 246
Schwabe, K., und L. Hasner, Molekulargewichtsbestimmungen an Ligninsulfosäuren durch Dialyse. R. **102**, 308
Schwartz, E., und W. Zimmermann, Einfaches Verfahren zur Bestimmung des Polymerisationsgrades regenerierter Zellulose und quantitative Trennung von Baumwolle und Zellwolle. R. **103**, 74
Schwarz, R., und A. Pflugmacher, Neue Halogenide des Siliziums. R. **103**, 246
Schwen, G., Kunststoffe in der Textilindustrie. R. **103**, 250
Schwendener, J., s. A. Fonio
Scott, J. R., Neosyl, ein neuer aktiver Füllstoff. R. **102**, 101
Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker, Optische Sensibilisierung von Silberhaloiden durch Farbstoffe. R. **102**, 206
Sibiriakoff, I., Herstellung weichen Kautschuks. R. **102**, 97
Siminowitsch, D., s. J. Levitt
Sirk, H., Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. B. **103**, 252
Skaupy, F., Dispersoidchemische und verwandte Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen. O. **102**, 269
Smith, A. K., s. S. J. Circle
Spacu, G., und E. Popper, Refraktometrische Untersuchungen an drei Systemen aus Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat. O. **103**, 19
Splittgerber, A., Kieselsäure und ihre Bedeutung im Hochdruckkesselbetrieb. R. **103**, 250
Springer, A., Kunstkautschuk. B. **102**, 105
Ssokolow, I. I., Röntgenographische Untersuchung der Gelatinestruktur. R. **102**, 308
Stamm, G., s. H. Schardin
Stan, G., s. E. Macovski
Staudinger, H., und K. Eder, Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsuntersuchungen an abgebauten Zellulosetriazetaten. R. **102**, 97
— und R. Mohr, Unterschied zwischen ungefällten und merzerisierten Zellulosen von den nativen Faserzellulosen. R. **102**, 97
— M., Der fibrilläre Bau natürlicher und künstlicher Zellulosefasern. R. **102**, 97
Steensberg, B., und P. Thorsell, Adsorption von Pharmaka an Talk. R. **102**, 310
Steiger, J. v., s. H. Erlenmeyer
Steiner, G., Einfluß der Gefrierlagerung auf das mechan. Verhalten des Rindermuskels. R. **102**, 98
Stollmann, G., s. W. Weltzien

Stranski, I. N., Verhalten nichtpolarer Kristalle dicht unterhalb des Schmelzpunktes und beim Schmelzpunkt selbst. R. **103**, 75
— s. a. H. Mahl
Stranz, D., Untersuchungen der Himmelshelligkeit in der Umgebung der Sonne. R. **102**, 204
Stuart, H. A., s. A. Peterlin
Suhrmann, R., und H. Schnackenberg, Reaktionsablauf beim Übergang reiner Metallschichten aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand. R. **103**, 246
Süllmann, H., Lipoxydase. R. **102**, 205
Szent-Györgi, A., s. I. Banga

Teige, K., Theorie d. Oberflächenspannung. O. **102**, 132
Thiessen, P. A., Wechselseit. Adsorption. R. **102**, 299
Thorsell, P., s. B. Steensberg
Tiede, E., und W. Schikorr, Methode der chromatographischen Adsorption in der Phosphoreszenzchemie. R. **102**, 300
Tischler, G., Polyploidie und Artbildung. R. **103**, 247
Tornau, O., Der Boden. B. **102**, 105
Tousey, R., Optisches Verhalten verdampften und polierten Quarzglases im äußersten Ultraviolett. R. **103**, 79
Troensegaard, N., Struktur des Proteinmoleküls, chemische Untersuchung. B. **102**, 103
Truttwin, H., Jahresberichte 1941 über Kunstseiden und Zellwollen. B. **102**, 209

Udluft, H., Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage. R. **103**, 75
Ueberreiter, K., Thermisches Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen. O. **102**, 372
Ulrich, M., und F. Müller, Festigkeitsuntersuchungen an Zahnrädern aus Kunstharzpreßstoffen. R. **103**, 81
Umrath, K., Theorie der Polarisation an lebenden Zellen. R. **102**, 306
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer Systeme. O. **102**, 232; Viskosität und chemische Konstitution makromolekularer Systeme. O. **103**, 7; Aggregationskinetik molardisperser Systeme. O. **103**, 150
Untermann, G., Elektrodialyse in einer zweiräumigen Zelle. R. **102**, 300
Upton, L. O., Lichtempfindliches Glas und seine Benutzung zur Ultraviolettmessung. R. **103**, 79
Utaka, H. Z., K. Nasu und S. Oriu, Künstliche Proteinfasern. R. **102**, 91

Verstraete, E. O. K., Ionenaustausch an kolloidem Schwefel. O. **102**, 251; **103**, 25
Verwey, E. J. W., Elektrischer Potentialsprung an der freien Oberfläche von Wasser und andere Phasengrenzpotentiale. R. **102**, 300
Volkert, M., Beziehung zwischen Immunität, retikoloendothelialem System und Antithrombin. R. **103**, 247
Voss, K., s. H. Fischer

Wachendorff, W., s. E. Kirschbaum
Wagner, E., s. K. Endell
— H., A. W. Böhnisch und F. van der Leeuw, Filmuntersuchungen an Lacken und Emulsionen. R. **102**, 91, 298
Waldschmidt-Leitz, E., Enzymatische Analyse der Eiweißstruktur. R. **102**, 203
Walther, H., Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen. O. **103**, 54; Auswahl und Untersuchung mineralischer Zusatzstoffe. O. **103**, 233
Wannow, H. A., Abhängigkeit der Viskosität von Nitrozelluloselösungen vom Veresterungsgrad. O. **102**, 29
Warburg, O., und W. Christian, Isolierung und Kristallisation des Gärungsfermentes. R. **103**, 249
Wecke, F., Zement. B. **102**, 105
Weier, E., Faktoren, welche die Reduktion des Silbernitrats durch Chloroplasten beeinflussen. R. **103**, 250
Weihrich, R., Die chemische Analyse der Stahlindustrie. B. **102**, 313
Weineck, E., Desaggregationen des Hühnerpestvirus. O. **103**, 159
Weiner, R., und F. Halla, Gibt es eine Bedeckungstheorie der Passivität? R. **102**, 307
Weltzien, W., G. Stollmann und A. Schotte, Reaktionen nativer Zellulose mit Natronlauge unter Sauerstoffausschluß. R. **103**, 80
Went, F., und B. Rex-Kiss, Transportfunktion der extravasalen Plasmaproteine. R. **102**, 303
Weprek, B., Bemessung der Spritzpreßformen für härtbare Kunststoffe. R. **102**, 100
— Distanzierte Teile bei Preßwerkzeugen. R. **102**, 100
Werle, E., Vorkommen von Diaminooxydase und Histidin-Dekarboxylase in Mikroorganismen. R. **102**, 94
— Aminosäurekarboxylasen u. Histaminase. R. **102**, 95
— Vorkommen der Diaminoxydase im Urin des Menschen. R. **102**, 95
Werner, W., s. W. Röhrs
Weselmann, H., s. J. Kimmig
Wesly, W., Verwendung heiß entkieselten und mit Wofatit enthärteten Wassers zur Speisung von Höchstdruckkesseln. R. **102**, 207
Widaly, Mersolat-Waschpulver. R. **102**, 309
Widenbauer, F., und Ch. Reichel, Thrombokinase des Blutes. R. **102**, 95
— — Verschiedenartige Wirkung gerinnungsaktiver Substanzen. R. **103**, 247
Wiegel, E., Kristallisierte Ausscheidung von Stärke aus Lösungsmittelgemischen. O. **102**, 145
Williamson, W. O., Reversibel im Tageslicht dunkelndes Glas mit Titangehalt. R. **103**, 79
Willmon, T. L., s. A. R. Behnke
Wittenberger, W., Chemische Laboratoriumstechnik. B. **102**, 103
Wöhlisch, E., Rührreffekt bei der Blutgerinnung. R. **102**, 98
— Thrombosebereitschaft, Antithrombingehalt und Eiweißspektrum des Blutes. R. **102**, 303
— und V. Köhler, Gerinnungsphysiologische Bedeutung der Serumproteine. R. **102**, 95
Wolf-Heidegger, G., Histochemischer Nachweis von Vitamin C im Epithel des Plexus chorioideus. R. **102**, 208
— Histochemische Untersuchungen zum Nachweis und zur Lokalisation des Vitamins C im Zentralnervensystem. R. **102**, 311
— Spezifität des histochemischen Vitamin-C-Nachweises nach Giroud und Leblond. R. **103**, 80
Woods, M. W., Reversible Hemmung des Tabakmosaikvirus der lebenden Zellen durch 0,0002-molares NaCN. R. **102**, 302
Wullhorst, B., s. E. Raub

Zamboni, P., Strukturviskosität der Mucine und neuer Apparat zu ihrer Mesung. O. **102**, 246
Ziegelmeyer, W., Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. B. **102**, 209
Ziegenspeck, H., Beziehungen zwischen Lage und Teilungsfigur der Kerne und des Protoplasmas einerseits und Wandmizellierung andererseits, dargestellt an Rippenmeristemen und Spaltöffnungsapparaten. R. **103**, 76
Zimmer, K. G., s. N. Riehl
Zimmermann, W., Arbeitsvorschriften zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades und der Kupferviskosität von Zellulose. R. **103**, 74
— s. a. E. Schwartz

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 102 und 103*) (1943)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, N. = Notizen, P. B. = Patentbesprechung, S.-R. = Sammelreferat.

Die erste fette Zahl zeigt den Band (102 oder 103) an, die zweite die Seitenzahl.

Abblühen, zellphysiologische Beobachtungen an Iris Reichenbachii, Bancher. R. **103**, 77
Absorption des Schwefelsäurenebels, Aleksejewa u. a. R. **103**, 74
Achate, Opalgehalt, Hoffmann. R. **102**, 93
Adsorbierte Farbstoffe, Chemiluminiszenz, Kautsky u. a. R. **102**, 299
Adsorption, chromatographische, in der Phosphoreszenzchemie, Methode, Tiede u. a. R. **102**, 300
— der Phosphorsäure im Boden, Laatsch. O. **102**, 60
— des reduzierten Methylenblaus an der tropfenden Quecksilberelektrode, Brdička. R. **102**, 298
— des Vitamins C, Kuhn und Gerhard. O. **103**, 130
— Verfahren zur Bestimmung absoluter „Besetzungszahlen" adsorbierter Moleküle aus Flüssigkeitsgemischen an definierten Metalloberflächen, Harms. O. **103**, 202
— von Pharmaka an Talk, Steensberg u. a. R. **102**, 310
— von Phosphaten an Zahnschmelz, Dentin, Knochen und Hydroxylapatit, Hodge. R. **103**, 78
— wechselseitige, v. Kolloiden, Thiessen. R. **102**, 299
Adsorptionsmessungen mit leichtem und schwerem H_2 an Kohle zwischen 90 und 17° K, van Dingeren u. a. R. **102**, 298
Adsorptionsstoffe, technische, Herstellung und Anwendung, Kainer. P. B. **103**, 84, 252
Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik, Ergebnisse 1932—1942, Meyer. S. R. **102**, 293; **103**, 65
Aggregationskinetik molardisperser Systeme, Umstätter. O. **103**, 150
Akrolein, dimeres, Alder u. a. R. **102**, 208
β-Alanin, Bestimmung kleinster Mengen in tierischen und pflanzlichen Substanzen, Nielsen. R. **102**, 92
Aluminium-Spritz- und Preßguß-Legierungen, bes. Korrosionsverhalten, Nachtigall. R. **102**, 307
— übermikroskopisches Bild anodischer Oxydfilme und ihr Wachstum, Fischer u. a. R. **103**, 79
Aluminiumhydroxyd, Zusammenhang seiner Sekundärstruktur mit dem Imunisierungsvermögen eines daran adsorbierten Antigens, Hobohm und Pyl. O. **102**, 66
Aluminiumkristallflächen, Ätzfiguren und deren Deutung, Mahl, Stranski. R. **102**, 307
Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat, refraktometrische Untersuchungen, Spacu und Popper. O. **103**, 19
Aluminiumoxyd, Schichtbildung insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren, Herrmann. O. **102**, 113
Aluminiumpulver, Beurteilung für Farbe, de Decker. R. **103**, 72
Aminosäurekarboxylasen und Histaminase, Werle. R. **102**, 95
Analyse. Bestimmung kleiner Mengen von β-Alanin und Biotin in tierischen und pflanzlichen Substanzen, Nielsen. R. **102**, 92, 93
— Bestimmung von Ionengewichten nach d. Dialysenmethode: Fehlerquellen, v. Kiss u. a. R. **102**, 202
— chemische, in der Stahlindustrie, Weihrich. B. **102**, 313
— Einfaches Verfahren zur Bestimmung des Polymerisationsgrades regenerierter Zellulosen und zur quantitativen Trennung von Baumwolle und Zellwolle, Schwartz u. a. R. **103**, 74
— enzymatische, der Eiweißstruktur, Waldschmidt-Leitz. R. **102**, 203
— Methode zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen von β-Alanin und Biotin in tierischen und pflanzlichen Substanzen, Nielsen u. a. R. **102**, 92, 93
— qualitative chemische, Einführung, Fresenius u. a. B. **102**, 208
— Quantitative oxydative Aufspaltung von Ozoniden höhermolekularer Olefine, Asinger. R. **103**, 73
— Verfahren und Gesetzmäßigkeiten zur Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden ohne Verschiebung der Doppelbindung, Asinger. R. **102**, 203
— s. a. Maß-A.; Molekulargewichtsbestimmung
Anoden von Elektrolytkondensatoren, Aluminiumoxydschichten, Herrmann. O. **102**, 113
Anstriche, einheimische Rohstoffe und ihre Vorteile, Peter. R. **102**, 100
Anstrichfilme, Ausdehnung bei der Quellung, König. R. **103**, 246
Antigen, adsorbiert an $Al(OH)_3$, Immunisierungsvermögen, Hobohm und Pyl. O. **102**, 66
Antimon, explosibles, und glasiges Selen, Struktur, Hendus. R. **103**, 73
Apparat, neuer, zur Messung der Strukturviskosität, Zamboni. O. **102**, 246

*) **Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.**

Apparate. Elektrodengefäß für Redoxpotentialmessungen, Eggers. R. **103**, 248
— Verkrustung der Heizflächen in Verdampfapparaten, Kirschbaum u. a. R. **102**, 310
Apparate, Verkrustung der Heizflächen in Verdampfapparaten, Kirschbaum u. a. R. **102**, 310
— Verwendung neuartiger gläserner Druckgefäße (Autoklaven) aus Jenaer Glas im chemischen Laboratorium, Schorning. R. **102**, 202
— s. a. Kolorimeter
Arzneimittel, Adsorption an Talk, Steensberg u. a. R. **102**, 310
Askorbinsäuregehalt gerbstoffführender Pflanzen, Bestimmung, Bukatsch. R. **103**, 76
Askorbinsäure-Permeation, Rolle des Vital-Fluoreszenzfarbstoffes Thiochrom als Indikator, Schopfer. R. **103**, 76
Assimilation von CO_2 der Laubblätter, Einfluß der Lichtfaktoren, Gabrielsen. R. **103**, 247
Ätzfiguren an Al-Kristallflächen und Deutung, Mahl, Stranski. R. **102**, 307
Autokatalyse und Blutkoagulation, Astrup. R. **102**, 302
Autoklaven, neuartige, aus Jenaer Glas für das Laboratorium, Schorning. R. **102**, 202
Azetylen und die Kautschukindustrie, Piganiol. R. **102**, 312
Azetylzellulosen, osmotische Molekulargewichtsbestimmungen, Bemerkungen zu einer Arbeit von Lachs und Großmann, Schulz. R. **102**, 97

Bakterien, Abbau von Histamin und Nikotin, Bucherer u. a. R. **103**, 248
— Einfluß von H^+-Konzentration und Cu auf das Wachstum von Bacterium redicicula bei Verwendung verschiedener Stickstoffquellen, Nielsen u. a. R. **103**, 77
— s. a. Mikroorganismen
Baumaterial Porenbeton, Burkart. R. **103**, 79
Baumwolle und Zellwolle, quantitative Trennung, Schwartz u. a. R. **103**, 74
Bentonite, verschiedene, Kennzeichnung, Erbring und Lehmann, O. **103**, 126.
Benzol, festes, das aus der Kohäsion abgeleitete Molekulargewicht, Giordano Bruni. O. **103**, 61
— festes, Kohäsion im Schmelzpunkt, Giordano Bruni. O. **103**, 60
Beton. Porenbeton als Bau- und Isoliermaterial, Burkart. R. **103**, 79
Biologie, theoretische: Stoffwechsel, Wachstum, v. Bertalanffy. B. **103**, 82
— s. a. Mikro-B.; Quantenbiologie
Biophysikalische Vorgänge, Mechanismen der Energieausbreitung, Möglich u. a. R. **102**, 202
Biosynthese in der modernen Industrie, Peukert. R. **102**, 310
Biotin, Bestimmung kleinster Mengen in tierischen und pflanzlichen Substanzen, Nielsen. R. **102**, 93
Bitumen und verwandte Stoffe, Mineralpulver-Suspensionen als Zusatz, Walther. O. **103**, 54; Auswahl und Untersuchung mineralischer Zusatzstoffe. O. **103**, 233
Blätter, Einfluß der Lichtfaktoren auf die Kohlensäureassimilation, Gabrielsen. R. **103**, 247
Blut, Bestimmung v. Verdoglobin, Kiese. R. **102**, 304
— menschl., Thrombozyten, Fonio u. a. B. **102**, 312
— Thrombokinase, Widenbauer u. a. R. **102**, 95
— Thrombosebereitschaft, Antithrombingehalt und Eiweißspektrum, Wöhlisch. R. **102**, 303
— Verhalten des Rhodans bei Krankheiten, Becher. R. **102**, 303
Blut, Vermag eine intravenöse Gabe von Hämoglobinlösung die Gesamtblut-Übertragung zu ersetzen? Aubertin u. a. R. **103**, 78
— s. a. Konserven-B.
Bluteiweißkörper und Sulfonamide, Bindungsverhältnisse, Kimmig u. a. R. **102**, 302
Blutgerinnung, Hecht. R. **102**, 303
— Rühreffekt, Wöhlisch. R. **102**, 98.
Blutgruppen, spezifische Stoffe, Freudenberg. R. **102**, 305
Blutkoagulation und Autokatalyse, Astrup. R. **102**, 302
Blutkörperchen, Permeabilität, Hevesy. R. **102**, 302
Boden, Adsorption der Phosphorsäure, Laatsch. O. **102**, 60; Tornau. B. **102**, 105
— s. a. Braunerde
Bodenkundliche und ökologische Untersuchungen, neue Methode der Temperaturmessung, Pallmann u. a. R. **103**, 77
Bodentypen Kleinasiens, Kolloidchemie, Lorenz. O. **103**, 171
Braunerde, mäßig entwickelte, Filtrationsverlagerungen hochdisperser Verwitterungs- und Humifizierungsprodukte in ihrem Profil, Pallmann, Frei und Hamdi. O. **103**, 111
Braunkohlen, erdige, Kolloidstruktur, Agde u. a. R. **103**, 75
— Restkohlen als Beweismittel für die Lignintheorie der Kohlenentstehung, Agde u. a. R. **103**, 75
Braunkohlenbriketts, kolloidmäßige Erklärung der Bildung und der Festigkeitunterschiede, Agde. R. **103**, 75
Briketts s. Braunkohlen-B.
Brot, altbackenes, warum ist es besser bekömmlich als frisches Weißbrot? Heupke. R. **103**, 80

Chemie, deutsche, als Lehre vom Stoff, Weygand. B. **103**, 82
— organische, theoretische Grundlagen, Hückel. B. **103**, 251
— physikalische, kurzes Lehrbuch, Ulich. B. **102**, 313
— physikalische, und Kolloidchemie, Einführung besonders für Biologen und Mediziner, Kruyt. B. **102**, 208
— physiologische, Lehrbuch, Abderhalden. B. **103**, 252
Chemiluminiszenz adsorbierter Farbstoffe, Kautsky u. a. R. **102**, 299
Chemische Pionierarbeit: die neuen Werkstoffe, Kwasnik. B. **103**, 83
Chloroplasten, Beeinflussung der Reduktion des Silbernitrats, Weier. R. **103**, 250
— Pathologie, Lärz. R. **103**, 247
Cholesterinlösungen, kolloide, Oxydation mit molekularem Sauerstoff, Bergström. R. **102**, 304
Chromosomen, Färbung mit Osmium, Hirschler. R. **103**, 250

Dampf. Verkrustung der Heizflächen in Verdampfapparaten, Kirschbaum u. a. R. **102**, 310
Dampfkessel, Verhalten von Ca und Mg-Silikaten, Bernard. R. **102**, 99
Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen in Beziehung zu Zugspannung und Dehnungsdoppelbrechung, Hermans. O. **103**, 210
Deformierbarkeit, plastische, spröder Körper, Ryschkewitsch. R. **102**, 99
Dialyse zur Molekulargewichtsbestimmung an Lignin-sulfosäuren, Schwabe u. a. R. **102**, 308
— s. a. Elektro-D.
Dialysenmethode zur Bestimmung von Ionengewichten, v. Kiss u. a. R. **102**, 202

Diffusion und adenoide Tätigkeit bei der Ionenaufnahme pflanzlicher Zellen, Collander. R. **102**, 93; **103**, 75
— und Zustand des Wasserstoffs in reinem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, Chaudron u. a. R. **102**, 206
— von Wasser in einer Folie als Ursache für elektrische Ströme, Fischer u. a. R. **102**, 202
Diffusionsfaktoren d. Haut, McClean. R. **102**, 302
Diffusionsvorgänge an galvanisch verkupfertem Zink u. Zinklegierungen, Fischer u. a. R. **102**, 307
Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, Balarew. O. **103**, 221
Diurese s. Wasser-D.
Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung, Peterlin u. a. B. **103**, 81
Druckfarbe, Guinau. R. **103**, 80
Druckplatten, Sensibilisierung von Polyvinylalkohol als Beschichtungsstoff für die Herstellung, Albrecht. O. **103**, 166

Ei. Physiologie der Entwicklungserregung des Seeigeleis, Runnström. R. **102**, 306
— und Larven von Paracentrotus lividus, Bindung von Kalzium, Örström. R. **102**, 305
Eisen, reines, Zustand und Diffusion des Wasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur, Chaudron u. a. R. **102**, 206
— Rosten im chemischen Laboratorium, Schikorr u. a. R. **102**, 96
— und Mangan, Geochemie, Correns. R. **103**, 74
— s. a. Formsande
Eisenpulver, gefrittete, Rostgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur, Hüttig u. a. R. **103**, 73
— verschiedener Herstellung und Vorgeschichte, Entgasung, Hüttig u. a. R. **103**, 73
Eiweißdenaturierung, Untersuchung durch Prüfung der Reaktionsfähigkeit nativer und hitzedenaturierter Proteine, Gustavson. R. **102**, 91
Eiweißkörper, Aufbau, und die Eiweißstoffe des Weizenmehls, Ritter. R. **102**, 98
— Natur der Formaldehydverbindungen, Gustavson. O. **103**, 43
Eiweißspindeln aus Pflanzenzellen, polarisationsmikroskopische Messungen, Pfeiffer. R. **103**, 77
Eiweißstoffe und Schwermetalle, Komplexaffinität: Beeinflussung der Silberwirkung auf diastatische Fermente durch organische N-haltige Verbindung u. a. Silberkomplexbildner, Haarmann u. a. R. **102**, 92
Eiweißstruktur, enzymatische Analyse, Waldschmidt-Leitz. R. **102**, 203
Elastisch, s. Zähelastisch
Elastizität. Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus kautschukähnlicher Substanzen, Hermans. O. **103**, 210
Elektrische Ströme durch Diffusion von Wasser in einer Folie, Fischer u. a. R. **102**, 202
Elektroden aus Hg, tropfende, Adsorption des reduzierten Methylenblaus, Brdička. R. **102**, 298
Elektrodengefäß für Redoxpotentialmessungen, Eggers. R. **103**, 248
Elektrodialyse in einer zweiräumigen Zelle, Untermann. R. **102**, 300
Elektronenmikroskopie, Ramsauer. B. **103**, 250
Elektronenmikroskopische Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen, v. Ardenne. O. **102**, 127
Elektrophysiologie, Schaefer. B. **102**, 208
Emulsionen zur poröswasserabweisenden Imprägnierung und ihre Wertbeurteilung, Chwala. O. **102**, 69
Energieausbreitung insbesondere bei biophysikalischen Vorgängen, Mechanismen, Möglich u. a. R. **102**, 202
Entgasung fester Stoffe, Hüttig. R. **103**, 73
— von Eisenpulvern verschiedener Herstellung und Vorgeschichte, Hüttig u. a. R. **103**, 73
Erdinneres, stoffliche Inhomogenität, Kuhn. R **102**, 301
Ester. Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe von Polymethakrylsäuremethylestern nach verschiedenen Methoden, Schulz u. a. R. **102**, 92
Explosivstoffe, Kwasnik. B. **102**, 313

Fällung gelöster hochmolekularer Substanzen, Bewegungserscheinungen, Müller. O. **103**, 144
Farbe, Beurteilung von Aluminiumpulver, de Decker. R. **103**, 72
— s. a. Druckf.
Farbstoffe, adsorbierte, Chemiluminiszenz, Kautsky u. a. R. **102**, 299
Färbung der Chromosomen mit Osmium, Hirschler. R. **103**, 250
Fasern, Bildung aus nichtfaserigen nativen Proteinen, Lundgren. R. **102**, 201
— synthetische, Gewinnung aus Proteinen und proteinähnlichen Körpern, Franz u. a. R. **103**, 72
— Theorie ihrer Genese, Ostwald. O. **102**, 35; Genese von Hohlfasern. O. **102**, 181
— s. a. Kollagen-F.; Protein-F.; Zellulose-F.
Feinbau d. Steinzellen, Frey-Wyssling. R. **102**, 201
Feinstruktur des Tabakmosaikvirus, Butenandt u. a. R. **102**, 300
Fermente, diastatische, Beeinflussung der Silberwirkung durch organische N-haltige Verbindungen, Haarmann u. a. R. **102**, 92
Feste Körper und Molekülkomplexe, Energieausbreitung, Riehl u. a. R. **103**, 16
— Stoffe, Reaktionen: Entgasung, Hüttig. R. **103**, 73
— Systeme, disperser Bau und dessen thermodynamische Begründung, Balarew. O. **103**, 221
Fettsäuresynthese und ihre Bedeutung für die Sicherung der deutschen Fettversorgung, Imhausen. O. **103**, 105
Fibroin, s. Seiden-F.
Filmuntersuchungen an Lacken und Emulsionen, Wagner u. a. R. **102**, 91, 298
Filter von Berndel, Manegold und Böhme. O. **103**, 96
Filterfritten, lösungmittelbeständige, aus Kunststoffen, Rudolph. O. **103**, 164
Filtrationsverlagerungen hochdisperser Verwitterungs- und Humifizierungsprodukte im Profil der mäßig entwickelten Braunerde, Pallmann, Frei und Hamdi. O. **103**, 111
Fließeigenschaften von Gelatine, Liesegang. O. **102**, 17
Flotationsversuche mit 8-Oxychinolin als Sammler, Erlenmeyer u. a. R. **102**, 298
Flüssiger Zustand, Theorie, Fürth. R. **102**, 299
Formaldehydverbindungen der Eiweißkörper, Gustavson. O. **103**, 43
Formsande, natürliche, Natur der Schlämmstoffe, Endell u. a. R. **102**, 96
Frittungsvorgänge in Kupferpulvern, Verlauf, Hüttig. R. **103**, 72
Frostresistenz in Beziehung zum physikalischen Protoplasmazustand. R. **102**, 305; Der Protoplast als Ganzes. Protoplasmaoberfläche, Levitt und Siminovich. R. **103**, 77

Füllstoff, aktiver, Neosyl, Scott. R. **102**, 101
Füllstoffe für Kunstharz, Metallpulver, Greenwood. R. **102**, 101

Gärungsferment, Isolierung und Kristallisation, Warburg u. a. R. **103**, 249
Gase, kolloide, und Kapillaraktivität, Auerbach. O. **103**, 136
— und Dämpfe, hochwirksame, in der Schädlingsbekämpfung, Peters. B. **102**, 315
— s. a. Entgasung
Gasschläuche, warum dicke? Graefe. R. **102**, 202
Gefrierlagerung, Einfluß auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels, Steiner. R. **102**, 98
Gelatine, Kinet u. a. R. **102**, 207
— Fließeigenschaften, Liesegang. O. **102**, 17
— Solvatation, Heymann. R. **102**, 308
Gelatinestruktur, röntgenographische Untersuchung, Ssokolow. R. **102**, 308
Geochemie des Eisens und Mangans, Correns. R. **103**, 74
Geoelektrische Reaktion, neue, Lundegårdh. R. **102**, 304
Geoelektrischer Effekt an Membranen, Brauner. R. **103**, 78
Geologie. Stoffliche Inhomogenität des Erdinneren, Kuhn. R. **102**, 301
Gerbstoffe, Sulfitablauge als Rohstoffquelle, Gustavson. R. **102**, 207
Gerbstoffführende Pflanzen, Bestimmung des Askorbinsäuregehaltes, Bukatsch. R. **103**, 76
Gerinnung, s. Blut-G.
Gerinnungsaktive Substanzen, verschiedenartige Wirkung, Widenbauer u. a. R. **103**, 247
Gerinnungsphysiologische Bedeutung der Serumproteine, Wöhlisch u. a. R. **102**, 95
Gewebe, pflanzliche und tierische, innere Polyploidie, Geitler. R. **102**, 204
— s. a. Granulations-G.
Gewebezellen in vitro, Eiweißstoffwechsel, Fischer. R. **102**, 304
Gifte, s. Mitose-G.
Glanzverzinkung, galvanische, Raub u. a. R. **103**, 249
Glas, lichtempfindliches, und seine Benutzung zur Ultraviolett-Messung, Upton. R. **103**, 79
— mit Titangehalt, reversibel im Tageslicht dunkelnd, Williamson. R. **103**, 79
— Prüfung von Flachglas mit Hilfe eines farbigen Schlierenverfahrens, Schardin u. a. R. **102**, 307
— Schlieren, Jebsen-Marwedel. R. **102**, 307
Gläser aus LiO_2—BeO—B_2O_3, Menzel u. a. R. **103**, 73
— organische, Rheometrie, Scheele, Alfeis und Lahaye. O. **103**, 1, 256
Glasflächen, chemische Verfahren zur Vermehrung ihrer Lichtdurchlässigkeit, Jones u. a. R. **102**, 298
Gleichung zur Berechnung der Viskositätszahl für sehr kleine Konzentrationen, Schulz u. a. R. **102**, 92
Gleitlager aus Preßstoff in Entwurf und Ausführung, Güttner. R. **102**, 100
Glukoside, pflanzliche, Physiologie, Frey-Wyssling. R. **102**, 304
Glutfestigkeitsprüfer, Eichung, neues Verfahren, Hoffmann u. a. R. **102**, 99
Glykogene, hydrolytisch abgebaute, Molekulargewichtsbestimmungen durch Fällungstitration, Husemann. R. **102**, 92
Glykogenzerfall bei experimenteller Terpentinölentzündung und seine Heilbarkeit durch Insulin-Traubenzucker, Brentano. R. **102**, 305
Glyzerin, kosmetischer Wert, Baumann. R. **103**, 249
Granulationsgewebe, Aschoff. R. **102**, 306
Grenzflächen, Grunderscheinungen und deren physikalisch-chemische Deutung, Patat. R. **102**, 90
Grenzflächenvorgang, photochemischer, Schwab u. a. R. **103**, 346
Gummi. Härteprüfung von Weichgummi, Kluckow. R. **102**, 308
— Temperaturmessungen an Schwammgummikissen, Gaade u. a. R. **102**, 207, 308
Gummigutt, Einfluß verschiedener Anionen auf die optische Dichte seiner Suspensionen, Anglade-Thévenet. R. **102**, 202
Guß, s. Spritzguß

Halogenwasserstoff, Abspaltung aus höhermolekularen Alkylhalogeniden ohne Verschiebung der Doppelbindung, Verfahren und Gesetzmäßigkeiten, Asinger. R. **102**, 203
Hämoglobin, Röntgenanalyse, Perutz. R. **103**, 78
Harze, s. Kunst-H., Phenol-H.
Hartpapier und Hartgewebe, Einfluß der Wärmebehandlung auf Schlagbiegefestigkeit und Kerbfähigkeit, Brinkmann. R. **102**, 100
Häuser aus Sperrholz, Serienherstellung, Anonym. R. **102**, 102
Haut, Diffusionsfaktoren, Mc Clean. R. **102**, 302
Hautschäden durch Leichtmetall, Hofbauer. R. **102**, 303
Hefe, bisher nicht erfaßter radioaktiver Bestandteil, Hoffmann. R. **102**, 95
Histamin und Nikotin, Abbau durch Bakterien, Bucherer u. a. R. **103**, 248
Histaminase und Aminosäurekarboxylase, Werle. R. **102**, 95
Hochmolekulare Substanzen, gelöste, Bewegungserscheinungen beim Ausfällen, Müller. O. **103**, 144
Holz s. Sperr-H.
Humuskolloide, Lichtabsorption und Teilchengröße, Piekenbrock. O. **103**, 146

Igamid, Spritzguß, Beck u. a. R. **102**, 100
Immunisierungsvermögen eines an $Al(OH)_3$ adsorbierten Antigens in Zusammenhang mit der Sekundärstruktur des $Al(OH)_3$, Hobohm und Pyl. O. **102**, 66
Immunität in Beziehung zu retikuloendothelialem System und Antithrombin, Volkert. R. **103**, 247
Imprägnierung, porös-wasserabweisende, und ihre Wertbeurteilung, Chwala. O. **102**, 69
Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, Verstraete. O. **103**, 25
— in lyophoben kolloiden Systemen: Schwefel, Verstraete. O. **102**, 251
Ionengewichte, Bestimmung nach der Dialysenmethode: Fehlerquellen, v. Kiß u. a. R. **102**, 202
Isoliermaterial, Porenbeton, Burkart. R. **103**, 79
Isolierstoffe, Hartpapier und Hartgewebe, Einfluß der Wärmebehandlung, Brinkmann. R. **102**, 100

Kalkpulver im Gemisch mit glastechnisch wichtigen Pb- und Mn-Silikaten, Reaktionen unterhalb 800°, Hedvall u. a. R. **102**, 301
Kalziumsulfat, Einfluß von Fremdgasen auf die thermische Zersetzung in Gegenwart von Kieselsäure, v. Bischoff. R. **103**, 73
Kaolin, Abhängigkeit der Eigenschaften von der Korngröße, Harman u. a. R. **102**, 206
Kapillaraktivität und kolloide Gase, Auerbach. O. **103**, 136
Kapillaren, Kapillarsysteme und Kapillarität: Berndel-Filter, Manegold und Böhme. O. **103**, 96

Kapillarerscheinungen, Scheinoptik, Liesegang. O. **103**, 95
Katalyse. Neuere Verfahren zur Herstellung oberflächenaktiver Kontakte und Kontaktträger, Kainer. P. B. **102**, 106, 210, 315
Kautschuk. Einfluß der Knetung auf die Weichmachung des Kautschuks, Hael u. a. R. **102**, 102
— Heißluftvulkanisation, Boiry. R. **102**, 97
— magnetische Anisotropie, Cotton. R. **102**, 97
— Kunstkautschuk und weichgummiähnliche Kunststoffe, Kluckow. B. **103**, 251
— neuer aktiver Füllstoff Neosyl, Scott. R. **102**, 101
— Neuer Kunststoff: Anhydrid-Kautschuk, Le Bras. R. **102**, 96
— weicher, Herstellung, Sibiriakoff. R. **102**, 97
— s. a. Kunst-K.
Kautschukähnliche Substanzen, Beziehungen zwischen Zugspannung, Dehnungsdoppelbrechung und Deformationsmechanismus, Hermans. O. **103**, 210
Kautschukindustrie und Azetylen, Piganiol. R. **102**, 312
Kavitation als Verfahrenstechnik, Auerbach. R. **102**, 301
Keramische Industrie, Begriffsbestimmungen für Rohstoffe, Lehmann. R. **102**, 96
Kerne und Protoplasma, Beziehung zwischen ihrer Lage und Teilungsfigur einerseits und Wandmizellierung andererseits, Ziegenspeck. R. **103**, 76
— s. a. Zell-K.
Kernfäller, elektrischer, zur Gewinnung übermikroskopischer Präparate, Riedel. O. **103**, 228
Kessel, Kieselsäure und ihre Bedeutung im Hochdruckkesselbetrieb, Splittgerber. R. **103**, 250
— Verwendung heiß entkieselten und mit Wofatit enthärteten Wassers zur Speisung von Höchstdruckkesseln, Wesly. R. **102**, 207
— s. a. Dampf-K.
Kieselgallerte als neuer Elektrolytgrundstoff in Trockenelementen, Dobroswky. R. **102**, 203
Kieselsäure und ihre Bedeutung im Hochdruckkesselbetrieb, Splittgerber. R. **103**, 250
— und Liesegangphänomen, Copisarow u. a. R. **103**, 75
Kleinasien, Kolloidchemie der Bodentypen, Lorenz. O. **103**, 171
Knochenregeneration, Levander. R. **102**, 303
Koagulation, Entstehung kettenförmiger Aggregate, Hoffmann. O. **103**, 161
Kochwissenschaft. Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen, Ziegelmayer. B. **102**, 209
Koffein, Wirkung auf Zellteilung und Wachstum, Druckrey u. a. R. **102**, 302
Kohäsion des festen Benzols im Schmelzpunkt, Giordano Bruni. O. **103**, 60
Kohlehydratchemie, Grundriß, Elsner. B. **102**, 103
Kohlehydratstoffwechsel, Hexosephosphat als Depotform für Kohlehydrat im Muskel? Brentano u. a. R. **103**, 76
Kohlenentstehung, Restkohlen der Braunkohlen als Beweismittel der Lignintheorie, Agde u. a. R. **103**, 75
Kollagenfasern, künstliche, Verhältnisse beim Herstellen, v. Buzágh. R. **102**, 201
Kolloide in der Technik, Liesegang. B. **103**, 81
Kolloidlehre im Jahre 1843, Liesegang. O. **102**, 199
Kolorimeter, lichtelektrisches neues: Messungen bei konstanter Temperatur, Havemann. R. **103**, 247
Komplexverbindungen. Refraktometrische Untersuchungen an drei Systemen aus Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat, Spacu und Popper. O. **103**, 19
Konservenblut, Austritt des Kaliums aus den Erythrozyten als zeitlich begrenzender Faktor für die Verwendbarkeit, Fischer. R. **102**, 303
Kontakte und Kontaktträger, oberflächenaktive, neuere Verfahren zu ihrer Herstellung, Kainer. P. B. **102**, 106, 210, 315
Korngröße des Kaolins, Einfluß auf die Eigenschaften, Harman. R. **102**, 206
Kristalle, nichtpolare, Verhalten dicht unterhalb und beim Schmelzpunkt, Stranski. R. **103**, 75
— typisches Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen, Kolarow. O. **102**, 142
Kristallisation von Tiegelschmelzen, Jebsen-Marwedel. R. **102**, 96
Kunstharz, Metallpulver als Füllstoffe, Greenwood. R. **102**, 101
Kunstharzleime und -klebstoffe, Halls. R. **102**, 101
Kunstharzpreßstoffe, Festigkeitsuntersuchungen an Zahnrädern, Ulrich u. a. R. **103**, 81
Kunstharzpreßstofflager, Bechtold. R. **102**, 100
Kunstharzpreßwerkzeuge, elektrisch beheizte, Temperaturregelung, Brandenburger. R. **102**, 311
Kunstkautschuk, Springer. B. **102**, 105
Kunstleder, Prägung, Esser. R. **102**, 311
Kunstseiden und Zellwollen, Jahresberichte 1941, Truttwin. B. **102**, 209
Kunststoff, neuer: Anhydrid-Kautschuk, Le Bras. R. **102**, 96
Kunststoffe, härtbare, Bemessung der Spritzpreßformen, Weprek. R. **102**, 100
— Härtung von Melaminformaldehyd-Kondensationsprodukten, Köhler. O. **103**, 138
— in der Textilindustrie, Schwen. R. **103**, 250
— Neues Verfahren zur Eichung des Glutfestigkeitsprüfers, Hoffmann u. a. R. **102**, 99
— nicht härtbare, Spritzgußtechnik, Hemmersbach. R. **102**, 100
— Polymerisationsvorgänge: dimeres Acrolein, Alder u. a. R. **102**, 208
— thermoplastische, Schweißen: Entwicklung. Schweißen von Igelit-PCU-Platten; Schweißen von Vinidurrohren. Anwendungsbeispiele aus der Praxis, Henning. R. **102**, 100
— Verwendung für lösungsmittelbeständige Filterfritten, Rudolph. O. **103**, 164
— s. a. Igamid, Preßstoff, Thiokol
Kunststoffindustrie, Anwendung der Kolloidchemie, Gibello. R. **102**, 102
Kunststoffzahnräder, Verschleißverhalten, Opitz u. a. R. **103**, 81
Kupfer, Einfluß von Ultraschall auf die Geschwindigkeit von Anlaufreaktionen, Hedvall u. a. R. **102**, 307
Kupferpulver, Verlauf der Frittungsvorgänge, Hüttig. R. **103**, 72

Laboratoriumstechnik, chemische, Wittenberger. B. **102**, 103
Lack, orientierende Prüfungen zur Feststellung der Eigenschaften, Rosendorf. R. **102**, 301
Lacke und Emulsionen, Filmuntersuchungen, Wagner u. a. R. **102**, 91, 298
Lager aus Kunstharzpreßstoff, Bechtold. R. **102**, 100
— s. a. Gleit-L.
— aus Preßstoff im größten Walzwerke der Welt, Ahrens. R. **102**, 311
Lagerreibung und Grenzflächenerscheinungen, Kießkalt. R. **102**, 201
Laminatdisperse Systeme: Kolloides Nickelhydroxyd, Berger. O. **103**, 185

Landwirtschaftlich-chemische Forschung 1941, Fortschritte. B. **102**, 105
Landwirtschaftliche Lehrbuch-Reihe, Marquis. B. **102**, 105
Lebensmittel und ihre Veränderungen. Kochwissenschaft, Ziegelmeyer. B. **102**, 209
Lebensmittelchemiker, Laboratoriumsbuch, Beythien. B. **102**, 313
Lebensmittelforschung, Fortschritte, Heiß. B. **102**, 210
Lebensströme in der Pflanze, Schumacher. R. **102**, 305
Leder s. Kunstleder
Lederaustausch- und andere Kunststoffe, Prägung, Esser. R. **102**, 311
Leim, künstlicher, zur Sperrholzherstellung, Anonym. R. **102**, 100
— s. a. Kunstharz-L.
Leimpräparate, technische, Desaggregierung und Hydrolyse, Lietz. O. **102**, 22
Liesegangphänomen und Kieselsäure, Copisarow u. a. R. **103**, 75
Ligninsulfosäuren, Molekulargewichtsbestimmungen durch Dialyse, Schwabe u. a. R. **102**, 308
Lipoxydase, Süllmann. R. **102**, 205
Lithium und echinoderme Exogastrulation, Lindahl. R. **103**, 76
Lithiumdioxyd—BeO—B_2O_3, Menzel u. a. R. **103**, 73
Luftplankton, Meldau. R. **102**, 306
Lungengefäße, Histologie, Merkel. R. **102**, 204

Magnesiumgehalt der Nebelkerne, Cauer u. a. R. **103**, 78
Mahlung. Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose, Patat. R. **102**, 310
Makromolekulare Systeme, Viskosität und chemische Konstitution, Umstätter. O. **103**, 7
Mangan und Eisen, Geochemie, Correns. R. **103**, 74
Maßanalyse, elektrometrische, Müller. B. **102**, 104
— kurze Anleitung, Medicus. B. **102**, 104
Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker, Sirk. B. **103**, 252
Medizin und Chemie. B. **102**, 312
Mehl. Einfaches Verfahren zur Feststellung des Auswuchsgrades, Ritter. R. **102**, 99
— s. a. Weizen-M.
Melaminformaldehyd - Kondensationsprodukte, Härtung, Köhler. O. **103**, 138
Membranen, geoelektrischer Effekt, Brauner. R. **103**, 78
— lebende, Permeabilität: Künstliche Kieme. Prüfung von Vergiftungsgleichungen an der Oxalsäurepenetration durch Cellophanmembran; Berechnung der Vergiftungskonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate, Micovski. R. **103**, 248
Metalle, übermikroskopische Oberflächenabbildung nach dem Abdruckverfahren ohne Beschädigung der Probenoberfläche, Duffek u. a. R. **103**, 79
— s. a. Sinterhartmetalle
Metallkeramik (Pulvermetallurgie), heutiger Stand, Sauerwald. R. **102**, 306
Metalloberflächen, reproduzierbare Kontaktwinkel, Bartell u. a. R. **103**, 246
Metalloxydrauchkristalle, elektronenmikroskopische Abbildung feiner Reaktionsschichten, v. Ardenne. O. **102**, 127
Metallpulver, technische Verfahren zu ihrer Herstellung, Reitstötter. P. B. **103**, 182
Metallschichten, reine, Reaktionsablauf beim Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand, Suhrmann u. a. R. **103**, 246
Meteorologie und Geophysik, Rolle des Energiesatzes, Schmauß. R. **102**, 301
Mikro- und makromolekulare Stoffe, thermisches Verhalten und seine Abwandlungen, Ueberreiter. O. **102**, 272
Mikrobiologie und Strukturforschung, Grenzfragen, Ruska. R. **102**, 302
Mikromolekulare Systeme, Viskosität und chemische Konstitution, Umstätter. O. **102**, 232
Mikroorganismen, Vorkommen von Diaminooxydase und Histidin-Dekarboxylase, Werle. R. **102**, 94
Mikroskopie. Licht- und übermikroskopische Untersuchungen an natürlichen und künstlichen Zellulosefasern, Eisenhut u. a. R. **102**, 300
Mineralpulver-Suspensionen in Bitumen und verwandten Stoffen, Walther. O. **103**, 54; Auswahl und Untersuchung mineralischer Zusatzstoffe. O. **103**, 233
Mitosegifte, Hemmstoffe des Wachstums, Lettré. R. **102**, 305
Mizellarchemie, Einführung, Malfitano. B. **103**, 82
Molekül s. Zellulose-M.
Molekular s. Mikro-m.
Molekulargewicht des festen Benzols, abgeleitet aus der Kohäsion, Giordano Bruni. O. **103**, 61
Molekulargewichtsbestimmungen an einer Reihe Polymethakrylsäuremethylestern nach verschiedenen Methoden, Schulz u. a. R. **102**, 92
— an hydrolytisch abgebauten Glykogenen durch Fällungstitration, Husemann. R. **102**, 92
— an Ligninsulfosäuren durch Dialyse, Schwabe u. a. R. **102**, 308
— durch Fällungstitration, Jirgensons. R. **103**, 246
Molekülkomplexe, Energieausbreitung, Riehl u. a. R. **103**, 76
Mucine, Strukturviskosität und neuer Apparat zu deren Messung, Zamboni. O. **102**, 246
Muskel. Einfluß der Gefrierlagerung auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels, Steiner. R. **102**, 98

Nährstoff-, Kalorien- und Preistabellen für die Nährwertkontrolle, Facius. B. **102**, 314
Nebel s. Schwefelsäure-N.
Nebelfrost-Studium, Kreutz. R. **102**, 204
Nebelkerne, Magnesiumchlorid, Cauer u. a. R. **103**, 78
Nickelhydroxyd, kolloides. Beitrag zur Kenntnis laminardisperser Systeme, Berger. O. **103**, 185
Niere und Leber, Morphologie der Vitamin-C-Speicherung und -Ausscheidung, Bargmann. R. **102**, 311
Nitrozellulose, Kullgren. R. **102**, 207
Nitrozelluloselösungen, Abhängigkeit der Viskosität vom Veresterungsgrad, Wannow. O. **102**, 29
Nomenklatur, Begriffsbestimmungen für Rohstoffe der keramischen Industrie, Lehmann. R. **102**, 96
— s. a. Sprachliche Gestaltung
Normung: Zähigung, Fromm. O. **102**, 86

Oberfläche, freie, von Wasser, elektrischer Potentialsprung und andere Phasengrenzpotentiale, Verwey. R. **102**, 300
Oberflächenspannung, Theorie, Teige. O. **102**, 132
Ökologische und bodenkundliche Untersuchungen, neue Methode der Temperaturmessung, Pallmann u. a. R. **103**, 77

Olefine, höhermolekulare, quantitative oxydative Aufspaltung von Ozoniden, Asinger. R. **103**, 73
Ölfilme in engen Spalten, Strukturzustand, Heidebroek. R. **102**, 309
Opalgehalt der Achate, Hoffmann. R. **102**, 93
Optik. Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, Liesegang. O. **103**, 95
Ostwald, Wo., 60 Jahre alt, Lottermoser. O. **103**, 89
— Veröffentlichungen, Lottermoser. O. **103**, 91
Oxydation von Metallpulvern bei übermikroskopischen Untersuchungen, Schmidt. O. **102**, 15
Oxydschichtbildung auf Aluminium, insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren, Herrmann. O. **102**, 113

Papier s. Hart-P.
Papierzellstoffe maximaler Festigkeit, Jayme. R. **103**, 80
Passivität, Gibt es eine Bedeckungstheorie? Weiner u. a. R. **102**, 307
Pektin und sein Einfluß auf die Saftreinigung und die Filtrierfähigkeit des Schlammsaftes, Claasen. R. **102**, 310
Peptidasen: „d-Peptidase" in wachsenden Teilen älterer Pflanzen, Bamann u. a. R. **103**, 248
— tierische: d-Leuzyl-glyzinspaltende Peptidase; Aminopeptidasen des Mäuse-Asciteskarzinoms, Maschmann. R. **102**, 94
Permutoide, Kautsky. O. **102**, 1
Pferdeserumproteine, Denaturierung und Umkehr, Neurath u. a. R. **102**, 303
Pflanze, Lebensströme, Schumacher. R. **102**, 305
Phenolharze, gehärtete, Entstehung und Aufbau, Hultzsch. R. **102**, 100
Phosphoreszenzchemie, Methode der chromatographischen Adsorption, Tiede u. a. R. **102**, 300
Phosphorsäure, Adsorption im Boden, Laatsch. O. **102**, 60
Photochemischer Grenzflächenvorgang, Schwab u. a. R. **103**, 246
Photofabrik, Staubbekämpfung, v. Biehler. R. **102**, 206
Photographie. Optische Sensibilisierung von Silberhaloiden durch Farbstoffe, Sheppard u. a. R. **102**, 206
— wissenschaftliche, v. Angerer. B. **103**, 82
Photographische Entwicklung, Mechanismus, James. R. **102**, 207
Physiologie s. Elektro-Ph.
Physis, naturwissenschaftliche Synthese, Jordan u. a. B. **102**, 102
Plasmaproteine, extravasale, Transportfunktion, Went u. a. R. **102**, 303
Plastische Deformierbarkeit spröder Körper, Ryschkewitsch. R. **102**, 99
Polarisation an lebenden Zellen, Theorie, Umrath. R. **102**, 306
Polymerisationsvorgänge: dimeres Acrolein, Alder u. a. R. **102**, 208
— Dimeres Methyl-Vinyl-Keton, Alder u. a. R. **103**, 81
Polyploidin und Artbildung, Tischler. R. **103**, 247
Polyvinylalkohol, Sensibilisierung als Beschichtungsstoff für die Herstellung von Druckplatten, Albrecht. O. **103**, 166
Potentiale. Wirkungen von Hexylresorcinol auf Valonia, Osterhout. R. **103**, 77
Potentialsprung, elektrischer, an der freien Oberfläche von Wasser und andere Phasengrenzpotentiale, Verwey. R. **102**, 300
Preßmassen, faserige, Einrichtungen zur Herstellung, Belani. R. **102**, 100
Preßstoff-Gleitlager in Entwurf und Ausführung, Güttner. R. **102**, 100
— -Prüfstäbe, Herstellung, Röhrs u. a. R. **102**, 99
Preßstofflager des größten Walzwerkes der Welt, Ahrens. R. **102**, 311
Preßwerkzeuge, distanzierte Teile, Weprek. R. **102**, 100
Protein. Bindung des Streptokokken-Nukleoproteins, Sevag u. a. R. **103**, 78
Proteine, Einfluß von Formaldehyd auf ihren isoelektrischen Punkt nach mikroelektrophoretischen Bestimmungen, Circle u. a. R. **102**, 299
— nichtfaserige native, Bildung von Fasern, Lundgren. R. **102**, 201
— und Abbauprodukte, Einfluß von p_H und Temperatur auf die Fällbarkeit durch Azeton, Jirgensons. R. **102**, 92
— und proteinähnliche Körper zur Gewinnung synthetischer Fasern, Franz u. a. R. **103**, 72
— s. a. Plasma-P.
Proteinfasern, künstliche, Utaka u. a. R. **102**, 91
Proteinmolekül, Struktur. Eine chemische Untersuchung, Troensegaard. B. **102**, 103
Protoplasma, Struktur und Funktionen, Banga u. a. R. **102**, 205
— Verhältnis zwischen Frostresistenz und seinem physikalischen Zustand, Levitt u. a. R. **102**, 305
Protoplasmazustand, physikalischer, und Frostresistenz: Protoplast als Ganzes. Protoplasmaoberfläche, Levitt und Siminovitsch. R. **103**, 77
Pulver s. Eisen-P., Metall-P.
Pulvermetallurgie (Metallkeramik), heut. Stand, Sauerwald. R. **102**, 306

Quantenbiologie, Begriff und Begrenzung, Jordan. R. **102**, 96
Quarzarten, Färbung und Luminiszenz nach Radiumbestrahlung, Choong u. a. R. **102**, 93
Quarzglas, verdampft und poliert, optisches Verhalten im äußersten Ultraviolett, Tousey. R. **103**, 79
Quellung von Anstrichfilmen, Ausdehnung, König. R. **103**, 246

Radioaktiver Bestandteil der Hefe, Hoffmann. R. **102**, 95
Radiumbestrahlung von Quarzarten, Einfluß auf Färbung und Luminiszenz, Choong. R. **102**, 93
Redoxindikatoren, saure, aus der Oxazinreihe. Zugleich Beitrag zur Semichinontheorie, Eggers u. a. R. **103**, 248
Redoxpotentialmessungen, Elektrodengefäß dafür, Eggers. R. **103**, 248
Refraktometrische Untersuchungen an drei Systemen aus Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat, Spacu und Popper. O. **103**, 19
Reibung s. Lager-R.
Reinigungsmittel, Bestimmung physikalischer und chemischer Konstanten, Holiday u. a. R. **103**, 249
Rheometrie organischer Gläser, Scheele, Alfeis und Lahaye. O. **103**, 1, 256
Rheumatiker, Wasseravidität und deren Änderung unter der Wirkung von Schwefelbädern, Irányi u. a. R. **102**, 304
Röntgenanalyse von Hämoglobin, Perutz. R. **103**, 78
Rostgeschwindigkeit gefritteter Eisenpulver in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur, Hüttig u. a. R. **103**, 73

Sand s. Formsande
Schädlingsbekämpfung, hochwirksame Gase und Dämpfe, Peters. B. **102**, 315
Schäum-, Netz-, Wasch-, Reinigungs-, Dispergier- usw. Mittel, alte und neue, Hetzer. R. **102**, 308
Schlämmstoffe natürlicher Formsande, Endell u. a. R. **102**, 96
Schmelzen, Kristallisation von Tiegelschmelzen, Jebsen-Marwedel. R. **102**, 96
Schmierung von Heißdampfkolbenmaschinen mit Emulsionszylinderöl, Markl. R. **103**, 249
— s. a. Lagerreibung
Schwammgummikissen, Temperaturmessungen, Gaade u. a. R. **102**, 207, 308
Schwann, Theodor, seine Gedanken zum molekularen Aufbau der Zelle, Schmidt. O. **103**, 108
Schwefel, kolloider, Ionenaustausch, Verstraete. O. **102**, 251; **103**, 25
Schwefelsäurenebel, Absorption, Aleksejewa u. a. R. **103**, 74
Schweißerkrankheit, Key. R. **102**, 305
Schwermetalle und Eiweißstoffe, Komplexaffinität, Haarmann u. a. R. **102**, 92
Sedimente, fluviomarine, Gehalt an Chloriden, Francis-Boeuf. R. **102**, 204
Seidenfibroin, Säure- und Basenbindungsvermögen, Gleysteen u. a. R. **102**, 202
Seifen und Verseifungsmittel. Spezialeigenschaften der Aminseifen, Levitt. R. **103**, 249
— s. a. Reinigungsmittel
Serum s. Pferde-S.
Serumproteine, gerinnungsphysiologische Bedeutung, Wöhlisch u. a. R. **102**, 95
Silbernitrat, Beeinflussung der Reduktion durch Chloroplasten, Weier. R. **103**, 250
Silikate. Reaktionen unterhalb 800° in Pulvergemischen aus Kalk und einigen glastechnisch wichtigen Pb- und Mn-Silikaten, Hedvall u. a. R. **102**, 301
Silikosefrage, mineralogische Grundlagen, Udluft. R. **103**, 75
Silizium, neue Halogenide, Schwarz u. a. R. **103**, 246
Sinterhartmetalle, dispersoidchemische und verwandte Gesichtspunkte, Skaupy. O. **102**, 269
Sonne, Himmelshelligkeit in ihrer Umgebung, Stranz. R. **102**, 204
Sperrholz, Herstellung mit künstlichen Leimen, Anonym. R. **102**, 100
Sperrholzhäuser, Serienherstellung, Anonym. R. **102**, 102
Sprachliche Gestaltung im Gebiet der Kolloidwissenschaft, Popp. O. **103**, 180
Spritzguß von Igamid, Beck u. a. R. **102**, 100
Spritzgußformen für flache Teile, Gastrow. R. **102**, 312
Spritzgußtechnik nicht härtbarer Kunststoffe, Hemmersbach. R. **102**, 100
Spritzpreßformen für härtbare Kunststoffe, Bemessung, Weprek. R. **102**, 100
Spröde Körper, plastische Deformierbarkeit, Ryschkewitsch. R. **102**, 99
Stahlindustrie, chemische Analyse, Weihrich. B. **102**, 313
Stärke, kristallisierte Ausscheidung aus Lösungsmittelgemischen, Wiegel. O. **102**, 145
— und Bentonitsuspensionen, Einfluß starker Elektrolyte auf ihre Viskosität, v. Buzágh. O. **103**, 119
Stärkemolekül, Caesar u. a. R. **102**, 308
Statistische Zahlen, Beurteilung durch graphische Tafeln, Koller. B. **103**, 251
Staub, Luftplankton, Meldau. R. **102**, 306
Staubbekämpfung in der Photofabrik, v. Biehler. R. **102**, 206
Stickstoff und Helium, gasförmige, Abgabe aus dem Körper bei Ruhe und Arbeit, Behnke u. a. R. **102**, 303
Stoffwechsel, Wachstum, v. Bertalanffy. B. **103**, 82
Strahlen, ultraviolette, Wirkung auf Alliumzellen, Biebl. R. **102**, 305
Struktur des Eiweißes, enzymatische Analyse, Waldschmidt-Leitz. R. **102**, 203
— des explosiblen Antimons und des glasigen Selens, Hendus. R. **103**, 73
— des Proteinmoleküls, chemische Untersuchung, Troensegaard. B. **102**, 103
— kolloide, erdiger Braunkohlen, Agde u. a. R. **103**, 75
— und Funktionen des Protoplasmas, Banga u. a. R. **102**, 205
— s. a. Fein-St.
Strukturforschung und Mikrobiologie, Grenzfragen, Ruska. R. **102**, 302
Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, Umstätter: Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer Systeme. O. **102**, 232; Viskosität und chemische Konstitution makromolekularer Systeme. O. **103**, 7; Aggregationskinetik molardisperser Systeme. O. **103**, 150
Strukturviskosität der Mucine und ein neuer Apparat zu ihrer Messung, Zamboni. O. **102**, 246
Strukturzustand von Ölfilmen in engen Spalten, Heidebroek. R. **102**, 309
Sulfohalogenierung und Sulfohalogenide, besonders für Waschzwecke, Möllering u. a. B. **102**, 314
Suspensionen, Viskosität, v. Buzágh. O. **103**, 119

Tabakmosaikvirus der lebenden Zellen, reversible Hemmung durch 0,0002 molares NaCN, Woods. R. **102**, 302
— Feinstruktur, Butenandt u. a. R. **102**, 300
Tafeln, graphische, zur Beurteilung statistischer Zahlen, Koller. B. **103**, 251
Talk als Adsorptionsmittel für Pharmaka, Steensberg u. a. R. **102**, 310
Technik, Kolloide, Liesegang. B. **103**, 81
Teilchenzahlen, Abänderung der Auszählmethode, Galvez Laguarta. O. **102**, 268
Terpentinölentzündung, experimentelle, Glykogenzerfall und dessen Heilung durch Insulin-Traubenzucker, Brentano. R. **102**, 305
Textilindustrie, Kunststoffe, Schwan. R. **103**, 250
Thermalbadekur in bezug auf die Reizkörperwirkung im Lichte des Serumtryptophans, Berensci. R. **102**, 304
Thermisches Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen, Uebereiter. O. **102**, 272
Thiochrom, ein Vital-Fluoreszenzfarbstoff und seine Rolle als Indikator für Askorbinsäure-Permeation, Schopfer. R. **103**, 76
Thiokol F., Benzinfestigkeit, Martin. R. **102**, 101
Thixotropie, Theorie, v. Engelhardt. O. **102**, 217; **103**, 88
Thrombinbildung, hämophile, Hecht. R. **102**, 305
Thrombokinase des Blutes, Widenbauer u. a. R. **102**, 95

Thrombozyten des menschlichen Blutes, Fonio u. a. B. **102**, 312
Ton, Chemie, Hofmann. R. **102**, 206
— Volluntersuchung, Johnson u. a. R. **102**, 206
Trichinenzysten, Verkalkung in vitro, Ross. R. **103**, 77
Trockenelemente, Kieselgallerte als neuer Elektrolytgrundstoff, Dobrowsky. R. **102**, 203
Tropfenzahl, Bestimmung in der Volumeinheit und relative Feuchtigkeit in den Wolken, Bricard. R. **102**, 204
Tryptophan, Reizkörperwirkung im Lichte des Serumtryptophans, besonders die Thermalbadekur, Berensci. R. **102**, 304
Tuberkulose der Tiere, experimentelle, therapeutischer Einfluß ionisierter Luft, Küster u. a. R. **102**, 302

Übermikroskopie, v. Borries. R. **102**, 300
Übermikroskopische Oberflächenabbildung von Metallen nach dem Abdruckverfahren ohne Beschädigung der Probenoberfläche, Duffek u. a. R. **103**, 79
— Präparate, Gewinnung durch einen elektrischen Kernfäller, Riedel. O. **103**, 228
— Untersuchungen und die Oxydation von Metallpulvern, Schmidt. O. **102**, 15
Übermikroskopisches Bild anodischer Oxydfilme auf Aluminium und ihr Wachstum, Fischer u. a. R. **103**, 79
Ultraschall, Bergmann. B. **103**, 251
— Einfluß auf die Geschwindigkeit von Anlaufreaktionen von Kupfer, Hedvall u. a. R. **102**, 307
Ultraviolettbestrahlung pflanzlicher Zellkerne, mikrochirurgische Studien, Bancher. R. **103**, 77
Ultraviolettmessung mit lichtempfindlichem Glas, Upton. R. **103**, 79
Ultrazentrifuge aus Superpolyamid, Röhrchen und Meßzelle dafür, Bergold. O. **102**, 292
Urin des Menschen, Vorkommen der Diaminooxydase, Werle. R. **102**, 95

Verfahrenstechnik, Anwendung der Kavitation, Auerbach. R. **102**, 301
Vergiftung. Prüfung von Gleichungen an der Oxalsäurepenetration durch Cellophanmembran. Berechnung der Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate, Macovski. R. **103**, 248
Veröffentlichungen von Wo. Ostwald, Lottermoser. O. **103**, 91
Virus. Desaggregationen des Hühnerpestvirus, Weineck. O. **103**, 159
— Peptidase und Phosphatasebestimmungen im Nonnen-Polyedervirus, Duspiva u. a. R. **102**, 304
— s. a. Tabakmosaik-V.
Virusaktivität, physikalisch-chemische Gesichtspunkte, Holzapfel. R. **102**, 302
Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer und makromolekularer Systeme, Umstätter. O. **102**, 232; **103**, 7
— von Nitrozelluloselösungen, Abhängigkeit vom Veresterungsgrad, Wannow. O. **102**, 29
— von Suspensionen: Einfluß der starken Elektrolyte auf die Viskosität der Stärke- und Bentonitsuspensionen, v. Buzágh. O. **103**, 119
— s. a. Struktur-V.
Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit kolloider Systeme in organischen Lösungsmitteln, Eilers. O. **102**, 154
Viskositätszahl für sehr kleine Konzentrationen, Gleichung zu ihrer Berechnung, Schulz u. a. R. **102**, 92
Vitalfärbung der Pflanzenzellen, Küster. R. **102**, 310
Vitamin C, Adsorption, Kuhn und Gerhard. O. **103**, 130
— Dosierung und Lokalisation in pflanzlichen Geweben, Mirimanoff. R. **102**, 311
— histochemische Untersuchungen zum Nachweis und zur Lokalisation im Zentralnervensystem, Wolf-Heidegger. R. **102**, 311
— histochemischer Nachweis im Epithel des Plexus chorioideus, Wolf-Heidegger. R. **102**, 208
— Spezifität des histochemischen Nachweises nach Giroud und Leblond, Wolf-Heidegger. R. **103**, 80
Vitamin-C-Speicherung und -Ausscheidung in Niere und Leber, Bargmann. R. **102**, 311

Wachstum, Hemmstoffe, insbesondere Mitosegifte, Lettré. R. **102**, 305
— von Bacterium radicicola, Einfluß der H^+-Konzentration und des Cu bei Verwendung verschiedener Stickstoffquellen, Nielsen u. a. R. **103**, 77
— s. a. Zellteilung
Waschen. Sulfohalogenierung und Sulfohalogenide, Möllering u. a. B. **102**, 314
Waschpulver Mersolat, Widaly. R. **102**, 309
Wasser, heiß entkieselt und mit Wofatit enthärtet, Verwendung zur Speisung von Höchstdruckkesseln, Wesly. R. **102**, 207
— in Industrie und Haushalt, Leick. B. **103**, 252
— typisches Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen, Kolarow. O. **102**, 142
Wasserdiurese und Wasserbelastungsprobe, normale Variationen, Möllerström u. a. R. **102**, 302
Wasserreinigung, chemisch-mechanische, mit Eisenchlorid, Künzel-Mehner. R. **102**, 310
Wasserstoff, Zustand und Diffusion in reinem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, Chaudron u. a. R. **102**, 206
Wasserstoffsuperoxyd, Einwirkung auf Zellulose und Stabilität wässeriger Lösungen, Dillenius. R. **103**, 249
Weizenmehl, Aufbau der Eiweißkörper und die Eiweißstoffe, Ritter. R. **102**, 98
Werkstoffe, neue, chemische Pionierarbeit, Kwasnik. B. **103**, 83
Werkzeuge aus Preßstoff, distanzierte Teile, Weprek. R. **102**, 100
Wetterfestigkeit von Zelluloseazetat, Verbesserung, Halls. R. **102**, 102
Wolken, Bestimmung der Tropfenzahl in der Volumeinheit und relative Feuchtigkeit, Bricard. R. **102**, 204
Wolle s. Zell-W.

Zähelastische Kontinua, Strukturmechanik, Umstätter: Viskosität und chemische Konstitution mikro- und makromolekularer Systeme. O. **102**, 232; **103**, 7; Aggregationskinetik molardisperser Systeme. O. **103**, 150
Zähigung, Molekülgestalt und Solvatation. (Vorschlag zur Normung.) Fromm. O. **102**, 86
Zahnräder aus Kunstharzpreßstoffen, Festigkeitsuntersuchungen, Ulrich u. a. R. **103**, 81
— aus Kunststoff, Verschleißverhalten, Opitz u. a. R. **103**, 81

Zahnschmelz, Dentin, Knochen und Hydroxylapatit, Adsorption von Phosphaten, Hodge. R. **103**, 78
Zellen. Feinbau der Steinzellen, Frey-Wyssling. R. **102**, 201
— lebende, Theorie der Polarisation, Umrath. R. **102**, 306
— pflanzliche, Diffusion und adenoide Tätigkeit bei der Ionenaufnahme, Collander. R. **102**, 93; **103**, 75
— — Elektrolyt-Permeabilität und Salz-Akkumulation, Collander. R. **103**, 78
— — Vitalfärbung, Küster. R. **102**, 310
— Theodor Schwanns Gedanken zu ihrem molekularen Aufbau, Schmidt. O. **103**, 108
— von Allium unter Wirkung von UV-Strahlung, Biebl. R. **102**, 305
Zellkerne, pflanzliche, mikrochirurgische Studien nach UV-Bestrahlung, Bancher. R. **103**, 77
Zellphysiologische Beobachtungen an Iris Reichenbachii während des Abblühens, Bancher. R. **103**, 77
Zellsaft von Valonia, Wirkungen von Hexylresorcinol, Osterhout. R. **103**, 77
Zellteilung und Wachstum, Wirkung des Koffeins, Druckrey u. a. R. **102**, 302
Zellulose, Abbau durch Pilze und Bakterien, Hajo. R. **102**, 308
— Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades und der Kupferviskosität, Zimmermann. R. **103**, 74
— Formaldehyd-Reaktion, Götze u.a. R. **103**, 249
— native, Reaktionen mit Natronlauge unter Sauerstoffausschluß, Weltzien u. a. R. **103**, 80
— regenerierte, Bestimmung des Polymerisationsgrades und quantitative Trennung von Baumwolle und Zellwolle, Schwartz. R. **103**, 74
— unter Einwirkung von H_2O_2 und Stabilität der wässerigen H_2O_2-Lösungen, Dillenius. R. **103**, 249
Zelluloseazetat, Verbesserung der Wetterfestigkeit, Halls. R. **102**, 102
Zellulosefasern, natürliche und künstliche, fibrillärer Bau, Staudinger. R. **102**, 97
— natürliche und künstliche, licht- und übermikroskopische Untersuchungen, Eisenhut u. a. R. **102**, 300
Zellulosemolekül, Gestalt und Beweglichkeit, Hermans. O. **102**, 169
Zellulosen, ungefällt und merzerisiert, Unterschied gegen native Faserzellulosen, Staudinger u. a. R. **102**, 97
— s. a. Azetyl-Z.
Zellulosetriazetate, abgebaute, Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsuntersuchungen, Staudinger u. a. R. **102**, 97
Zellwolle, Bedeutung der Avivage für das spinntechnische Verhalten, Götze u. a. R. **102**, 102
Zellwollen und Kunstseiden, Jahresberichte 1941, Truttwin. R. **102**, 209
Zement, Wecke. B. **102**, 105
— Herstellung eines neuen Zinkphosphatzementes höchster Volumkonstanz, Dobrowsky. R. **103**, 79
— Thermochemische Untersuchungen der Klinkerbildung des Portlandzementes, Richter. B. **102**, 313
Zentralnervensystem, histochemische Untersuchungen zum Nachweis und zur Lokalisation des Vitamin C, Wolf-Heidegger. R. **102**, 311
Zerebrospinalflüssigkeit, Untersuchungsmethoden und Klinik, Roeder u. a. B. **102**, 209
Zink galvanisch verkupfert, und Zinklegierungen, Diffusionsvorgänge, Fischer u. a. R. **102**, 307
— Galvanische Glanzverzinkung, Raub u. a. R. **103**, 249
Zucker. Hexosephosphat als Depotform für Kohlehydrat im Muskel? Lactacidogenvermehrung durch Insulintraubenzucker beim thyroxinvergifteten Kaninchen, Brentano u. a. R. **103**, 76
— Pektin und sein Einfluß auf die Saftreinigung und die Filtrierfähigkeit des Schlammsaftes, Claasen. R. **102**, 310
— und Zellulose, Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme, Patat. R. **102**, 310

Am 24. Mai starb in Jena

Dr. Lüppo-Cramer

ein Klassiker der kolloidchemischen Durchdringung photographischer Probleme, ein treuer Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift von ihrem ersten Bande an, ein Mitbegründer der Kolloid-Gesellschaft, ein aufrechter Deutscher.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32 — Fernruf: Dresden 31 001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Organische Elektrochemie

Von

Prof. Dr. **Fr. Fichter**

Ehem. Vorstand der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel (Schweiz)

XII, 359 Seiten. (1942) RM 38.—, geb. RM 40.—

(Die Chemische Reaktion, Band 6)

Einen großen Teil seiner Lebensarbeit hat der Verfasser den elektrochemischen organischen Reaktionen gewidmet und kann daher als erster Kenner auf diesem Wissensgebiete mit besonderem Sachverständnis berichten. Ein Buch in deutscher Sprache über dieses Thema existiert schon lange nicht mehr und wird deshalb in dem großen Kreis der Interessenten lebhaften Anklang finden. Es handelt sich hier um eine grundlegende Darstellung der gesamten organischen Elektrochemie, die auch die auf diesem Gebiete noch vorhandenen Möglichkeiten und die ungenügend geklärten Fragen in den Kreis ihrer Betrachtungen zieht und für die weitere wissenschaftliche Bearbeitung richtungweisend sein wird. Die ausführlichen Schrifttumsangaben machen das Buch auch als Nachschlagewerk besonders wertvoll.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Chem. Fabrik Gebrüder Haake, Post Hermsdorf b. Dresden

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. **Wilhelm Steinkopf**

em. o. Professor an der Techn. Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941)
RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 53)

Der Verfasser legt die Ergebnisse seiner 30jährigen „Studien in der Thiophenreihe", meisterhaft dargestellt, in gedrängter Kürze übersichtlich und klar zusammengefaßt, vor, in welche er alle übrigen inzwischen veröffentlichten und in zahlreichen Einzelberichten verstreuten neuen Tatsachen des ganzen Gebietes eingeflochten hat. Man ist angesichts dieses Überblickes erstaunt über die Fülle an neuem Material, welches wir in erster Linie den eigenen Arbeiten des Verfassers verdanken .... Sowohl die Studierenden als auch alle in der Technik stehenden an der Thiophenchemie interessierten Chemiker werden das Erscheinen dieses Buches, für welches sich jedes Wort der Empfehlung erübrigt, dankbar begrüßen. ***Die Chemie***

... mit der Gründlichkeit eines Beilstein zusammengestellt, so daß es in der vortrefflichen Übersicht für jeden, der sich auf diesem interessanten Sondergebiet der synthetisch-organischen Forschung orientieren oder einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten wird. ***Korrosion und Metallschutz***

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Prof. Dr. A. Butenandt, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Biochemie, Berlin-Dahlem, erhielt die Carus-Medaille der Leopoldina, Halle a. d. S.

Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, wurde zum auswärtigen Mitglied der Königlichen Akademie der Wissenschaften, Stockholm, gewählt.

Prof. Dr. W. Heisenberg, o. Prof. für theoretische Physik an der Universität Berlin, und Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik, Berlin-Dahlem, erhielt den Kopernikus-Preis der Universität Königsberg.

Breslau. Dr. G. Källner, Hirschberg/Riesengebirge, erhielt einen Lehrauftrag für das Fach „Rohstoff und Erzeugung der vollsynthetischen Faser" an der Technischen Hochschule Breslau.

Freiberg/Sa. Dr. Th. Döring, emer. Prof. und ehemaliger Direktor des Instituts für angewandte Chemie an der Bergakademie Freiberg/Sachsen, feierte am 11. Juni seinen 70. Geburtstag.

Göttingen. Dr. H. Lettré, ao. Prof. und Abteilungsvorsteher am Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen, erhielt den Carl-Duisberg-Gedächtnispreis.

Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. Dr.-Ing. e. h. A. Windaus, Direktor des Allgemeinen Chemischen Instituts der Universität Göttingen, wurde die Ehrenmitgliedschaft der Leopoldina in Halle verliehen.

Graz. Dozent Dr. habil. F. Hecht, Wien, wurde auf den Lehrstuhl für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Graz und als Leiter des Instituts für Mikrochemie und analytische Chemie berufen.

Dr. phil. habil. et cand. med. W. Hurka wurde zum Dozenten für physiologische Chemie an der Universität Graz ernannt.

Greifswald. Dr. phil. habil. K. E. Stumpf, Greifswald, der den Lehrstuhl bereits seit 1939 vertretungsweise inne hatte, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Kiel. Dozent Dr. phil. habil. W. Lochte-Holtgreven, Universität Kiel, wurde zum ao. Prof. für Experimentalphysik ernannt.

Königsberg. Dr. phil. et med. habil. R. Ammon, apl. Prof. für physiologische Chemie an der Medizinischen Fakultät der Universität Königsberg, wurde zum ao. Prof. ernannt.

München. Dozent Dr.-Ing. K. Bürger, Technische Hochschule München, wurde der Fritz-Pregl-Preis für seine Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Mikroanalyse verliehen.

o. Prof. Dr.-Ing. A. W. Schmidt, Vorstand des Instituts für chemische Technologie und des Versuchslaboratoriums für Mineralöle an der Technischen Hochschule München, 1935—1938 Rektor der Technischen Hochschule, ist am 11. Juni im 53. Lebensjahr verstorben.

Utrecht. Zu Beginn des Jahres wurde in Utrecht ein Institut für Zelluloseforschung gegründet. Zum Leiter des Instituts wurde Dr. P. H. Hermans ernannt.

Wien. Von der Akademie der Wissenschaften in Wien wurde an Dr. F. Angenetter der Haitinger-Preis für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Spektroskopie verliehen.

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie
in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler Stockholm — **E. Jenckel** Aachen — **W. Scheele** Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Demnächst beginnt zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

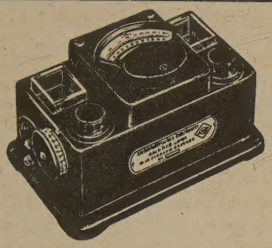
Zweck und Ziel der Sammlung:

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig



Licht-elektrische Kolorimeter

Universal-Kolorimeter
bereits 1000fach bewährt · Völlig objektive Arbeitsweise
Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar — Höchste Empfindlichkeit · Meßbereich von 0,1—100 % Absorption
Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer

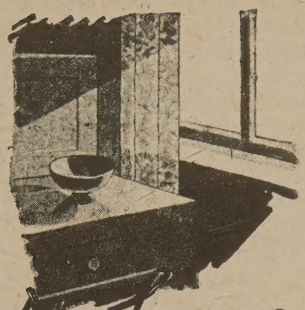
Praktische Zusatzgeräte
Reagensglaseinsätze und Durchlaufküvette für Serienmessungen · Quecksilber- und Natriumlampe für monochromatische Messungen · Spannungsgleichhalter

Spezialausführungen:
Durchfluß-Kolorimeter, Fluoreszenz-Kolorimeter, Spektralphotometer und Eintauch-Kolorimeter

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14—18
Fernruf: 85 08 88



Die Sonne ist nicht immer unser Freund!

Lackierte Möbel sollen nicht allzu starker Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden, aber Licht- und andere Witterungseinflüsse lassen sich niemals ganz ausschalten. Daher verwendet man für hochwertige, körperreiche Holzlacke vorteilhaft die hochstabilen

Collodiumwollen und Nitrozellstoffe
Typen E 375, E 400, E 510, E 620 u. a.

deren Widerstandsfähigkeit sich erwiesen hat. Denken Sie daran bei Aufstellung Ihres neuen Fabrikationsplanes.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Frankfurt (Main) 20

E. Merck

Dies ist die Unterschrift von Emanuel Merck, der 1827 die Chemische Fabrik gleichen Namens gründete. Dieser Namenszug bürgt für Reinheit und höchste Zuverlässigkeit aller Arzneimittel, Chemikalien und Hilfsstoffe, die aus dem Darmstädter Werk in die Welt hinausgehen.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juni 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Giehler, Herbert, Dr.-Ing., Betriebsführer der Lohse Rauchwaren — Färberei und Zurichterei GmbH., Naunhof bei Leipzig.

Siefert, Fritz, Dr. phil., I. G. Farbenindustrie A. G., Col.-Abt. Lu 83, Ludwigshafen/Rhein.

Vasile, Săvescu, Chemiker, Tăbăcăria Armatei Bucovăt, Craiova (Rumänien).

Tagesnachrichten

Aachen. Dr.-Ing. habil. H. Arend, Technische Hochschule Aachen, wurde zum Dozenten für Werkstoffprüfung und Werkstoffkunde ernannt.

Berlin. Apl. Prof. Dr. W. Bockemüller, Leiter der organischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Würzburg, wurde zunächst vertretungsweise als Ordinarius und Direktor des Chemischen Instituts an die Technische Akademie der Luftwaffe in Berlin-Gatow berufen.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER

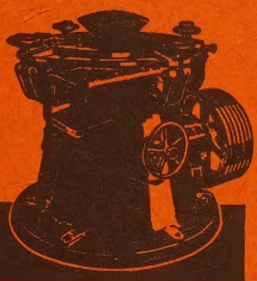
für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM GmbH LEIPZIG C 1

CONDUX-MÜHLEN



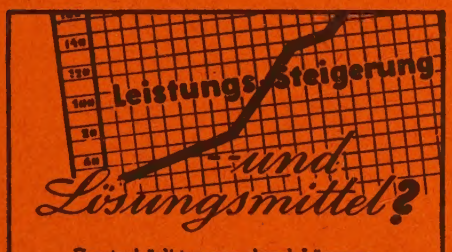
Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe, spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN Ing. Karl Behnsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.



Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

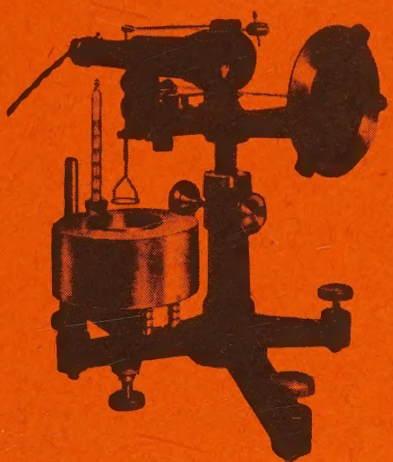
Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy

Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b

Optisch-mechanische Werkstätten

Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

Emil Passburg und Berthold Block

FB 80

Gesellschaft m. b. H.

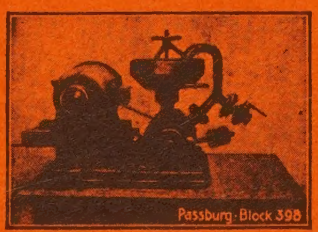
BERLIN

Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner
Extrakteure

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu extrahieren, einzudampfen, zu kristallisieren, zu imprägnieren, zu trocknen, dann wenden Sie sich wegen der erforderl. Apparate an uns. Unsere Versuchsapparate sind für Industrie - Laboratorien unentbehrlich



Emulsions-Kolloidmühle mit Umlaufrichter.

Jena^er KPG-Rührwerk

DRGM

macht den Quecksilberverschluss überflüssig

ruhiger Lauf
geringe Abnutzung
Welle und Hülse austauschbar

Bitte Druckschriften 6405 anfordern vom

JENA^er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Abt. KaPeG

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert
durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

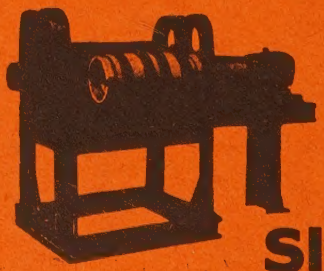
Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

Höchste Feinst-Zerkleinerung bis 1/1000 mm

6-Ltr.-Labor-Schwingmühle



Schwingmühle 'Vibratom'
D. R. Patente
Ausl.-Patente

Wir liefern: Eingefäßmühlen von 50, 125 und 250 Liter Nutzinhalt. Außerdem fertigen wir für Versuchszwecke die Labor-Schwingmühle von 0,3 Liter Nutzinhalt an

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

SIEBTECHNIK
GMBH · MÜLHEIM-RUHR